305.442

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES A HARLEM,

ET REDIGÉES PAR

E. H. VON BAUMHAUER

Secrétaire de la Société

SMITHSONIAN INSTITUTION
JUL 23 1926
NATIONAL MUSEUM

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. **D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. H. D. Buijs Ballot et S. C. Snellen van Vollenhoven.**

TOME X.

Suivi d'une table générale et raisonnée des matières contenues dans les dix premiers volumes et d'une table générale des auteurs.

RECEIVED
JUN 21 1876
DEPT. OF AGRICULTURE.

polaire

LA HAYE,
MARTINUS NIJHOFF,
1875.

505.492
A67
t.10
1875

TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem pour l'année 1875 ..... Pag. I—VIII.

A. HEYNSIUS, Sur les combinaisons albumineuses du sérum du sang et du blanc de l'œuf de poule ..... Pag. 1.

——— Sur la détermination quantitative de l'albumine dans les liquides animaux ..... " 47.

C. A. PEKELHARING, Sur le dosage de l'urée dans le sang et les tissus. " 56.

E. H. VON BAUMHAUER, Sur la théorie de l'origine cosmique de l'aurore polaire ..... " 91.

P. BLEEKER, Notice sur les electriformes et description de trois espèces nouvelles ..... " 101.

——— Gobioideorum species insulindicae novae ..... " 113.

C. H. C. GRINWIS, Sur la théorie mécanique du son ..... " 135.

——— Sur la propagation libre du son ..... " 151.

J. P. VAN WICKEVOORT CROMMELIN, Nouvelles ornithologiques sur la faune des Pays-Bas ..... " 166.

J. A. ROORDA SMIT, La réaction du chlorure de soufre sur l'aniline. " 181.

A. C. OUDEMANS Jr., Sur le pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes du quinquina à l'état libre et à l'état combiné... " 193.

H. J. H. GRONEMAN, Sur la théorie de l'origine cosmique de l'aurore polaire ..... " 268.

J. H. VAN 'T HOFF, Matériaux pour la connaissance des acides cyanacétique et malonique ..... " 274.

E. MULDER, Sur quelques corps dérivés de l'acide urique ou ayant des relations avec lui ..... " 289.

A. EECEN, Note sur la torsion d'un cylindre elliptique ..... " 324.

J. A. ROORDA SMIT, Réaction du sulfite d'ammoniaque sur la nitrobenzine ..... " 328.

K. W. van Gorkom, Note sur la culture du quinquina à Java .... Pag. 333.
Th. H. Mac Gillavry, Les dents incisives du mus decumanus. Essai d'une histoire évolutive de l'émail dentaire..... " 338.
H. Onnen, Discussion d'un système de spirales, d'après leurs équations essentielles ..... " 361.
P. Bleeker, Description du genre parascorpis et de son espèce type. " 380.
J. A. Roordá Smit, Préparation de l'acétate d'ammoniaque et de l'acétamide..... " 383.
J. C. Costerus, Sur la nature des lenticelles et leur distribution dans le règne végétal ..... " 385.
H. J. van Ankum, L'aquarium de l'université de Groningue ..... " 401.
W. Burck, Sur le développement du prothalle des aneimia, comparé à celui des autres fougères..... " 417.
P. Harting, Le système éemien..... " 443.
J. A. Roorda Smit, Sur les relations entre les propriétés physiques et la constitution chimique..... " 455.

PROGRAMME

DE LA

Société Hollandaise des Sciences, à Harlem.

ANNÉE 1875.

La Société Hollandaise des Sciences a tenu, le 15 Mai 1875, sa 123ième assemblée générale.

La séance est ouverte par un discours du Directeur-Président, Jhr. G. F. van Tets, qui paye un tribut de regret et d'éloge à la mémoire des directeurs et des membres décédés depuis la dernière réunion générale, savoir: MM. F. G. Fontein et H. J. Koenen (directeurs), A. H. van der Boon Mesch, J. Bosscha et H. Vogelsang (membres nationaux), J. B. A. L. L. Elie de Beaumont, à *Paris*, Sir C. Lyell, à *Londres*, E. Escher de la Linth, à *Zurich*, M. H. de Jacobi, à *St.-Pétersbourg*, et H. Luschka, à *Tubingue* (membres étrangers).

Le Président informe l'assemblée que les Directeurs ont fait don d'une somme de deux mille florins à la Société Néerlandaise pour l'encouragement de l'industrie, qui, primitivement section économique de la Société hollandaise des sciences, s'est constituée plustard à l'état de corps indépendant. Ce don doit servir à l'achat d'objets pour le Musée d'art appliqué à l'industrie, que ladite Société néerlandaise se propose d'inaugurer en 1877, à l'occasion du centième anniversaire de sa création. La Société hollandaise a en outre accordé son concours pécuniaire: 1°. à l'érection de

monuments en l'honneur de deux de ses membres étrangers, Elie de Beaumont, à Caen, et Quetelet, à Bruxelles; 2°. à la fondation d'une médaille destinée à perpétuer le souvenir des découvertes dues à notre compatriote A. van Leeuwenhoek, médaille qui sera décernée tous les dix ans, par l'Académie des sciences d'Amsterdam, au savant dont les travaux auront fait faire le plus de progrès à l'étude microscopique des êtres inférieurs.

Depuis la dernière réunion générale, la Société a fait paraître, comme suite à ses publications ordinaires:

Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, numéros 3, 4 et 5 du tome IX et numéros 1 et 2 du tome X.

Natuurkundige Verhandelingen, 3e Série, tome II, nos 3 et 4, comprenant:

1°. P. Bleeker, *Révision des espèces insulindiennes de la famille des Synancéoïdes.*

2°. J. Barnard Davis, *On the Osteology and Peculiarities of the Tasmanians, a race of man recently become extinct.*

En 1871, la Société avait mis au concours la question suivante:

„La marche de la science a amené dans la distinction de plusieurs espèces de plantes et dans la définition même de l'espèce une sorte de confusion. On s'est aperçu que la plupart des espèces admises anciennement renferment des formes diverses, que les uns appellent des races ou variétés, les autres des espèces. Les travaux déjà faits sur les *Rubus*, *Hieracium*, *Mentha*, *Salix*, etc., sont importants, mais ils ont le défaut d'être relatifs à des espèces très rapprochées les unes des autres, par conséquent assez confuses. En outre, on a presque toujours étudié les formes d'un certain pays, par exemple les Rubus d'Angleterre ou d'Allemagne, au lieu de comparer toutes les formes d'une certaine espèce de Rubus.

On demande par conséquent *une étude approfondie de quelques-unes des espèces de Linné, choisies parmi celles qui présentent*

plus ou moins de formes diverses, en ayant égard aux conditions suivantes:

1°. Les espèces devraient être des plantes spontanées, au nombre de dix au moins et de vingt au plus, appartenant à deux familles naturelles au moins, et habitant des pays bien explorés, tels que l'Europe, les Etats-Unis, etc.

2°. L'auteur devrait chercher, décrire et classer toutes les formes plus ou moins distinctes et plus ou moins héréditaires, qui rentrent dans des espèces linnéennes, en ayant soin d'indiquer leur habitation, leur station, et de dire s'il les a vues vivantes, ou dans les herbiers, ou s'il les mentionne d'après les livres.

3°. Il devrait étudier leur mode de fécondation et apprécier jusqu'à quel point certaines formes peuvent être attribuées à des croisements.

4°. Le degré d'hérédité des formes devrait être constaté par expérience, au moins dans un certain nombre de cas, et, lorsqu'il ne s'agit pas d'espèces ligneuses, pendant deux générations au moins.

5°. Pour les espèces ligneuses, il faudrait constater la possibilité ou l'impossibilité de greffer les formes appartenant au même genre les unes sur les autres.

6°. La classification des formes en espèces, races ou sous-espèces, variétés, sous-variétés, variations, sous-variations et autres subdivisions qui seraient nécessaires, devrait être basée à la fois sur les formes extérieures et sur les affinités plus intimes démontrées par la fécondation et la greffe."

L'appel de la Société a provoqué l'envoi d'un seul Mémoire, écrit en allemand et portant la devise „*Festina lente*". Les Commissaires chargés de juger ce travail ayant émis des avis divergents, il s'élève une discussion animée sur la question de savoir si le prix sera accordé ou non; au vote, il est décidé de ne *pas* couronner le Mémoire reçu.

La Société décide, en outre, de remettre le sujet au concours.

Le scrutin ouvert pour la nomination de nouveaux membres de la Société donne le résultat suivant:

Membres nationaux,

MM. C. H. C. Grinwis, professeur à la faculté des sciences de l'université d'Utrecht;

N. T. Michaëlis, Ingénieur en chef des chemins de fer de l'Etat, à Rotterdam;

D. W. Rost van Tonningen, ancien fonctionnaire aux Indes, à La Haye.

Membres étrangers,

MM. F. G. J. Henle, professeur à Göttingen;

O. Struve, professeur à St.-Pétersbourg;

Jos. Henry, secrétaire de la *Smithsonian Institution*, à Washington;

A. L. O. Descloiseaux, professeur à Paris;

E. M. Fries, professeur à Upsal.

La Société a adopté dans cette séance, comme sujets de prix, les questions suivantes, pour lesquelles le terme du concours est fixé au

1er janvier 1877.

I. Faire connaître aussi complétement que possible le développement, la structure et la manière de vivre des Ophioglossées, comparées aux autres Fougères.

II. On demande une étude historique et critique, appuyée d'observations et d'expériences personnelles, sur l'influence que la lumière exerce sur la croissance vernale des plantes.

III. Il est connu que les bateaux et autres objets qui descendent naturellement le cours d'une rivière se meuvent avec plus de rapidité que la colonne d'eau dans laquelle ils plongent, et que leur vitesse varie avec la forme et la masse du liquide déplacé.

On demande quelle influence cette circonstance exerce sur le mouvement des flotteurs verticaux ordinairement employés pour mesurer la vitesse du courant, et quelle réduction les résultats des observations doivent par suite subir pour indiquer la vitesse moyenne réelle.

Cette question doit être traitée à la fois d'une manière théorique et d'une manière expérimentale.

IV. Faire une étude approfondie des causes auxquelles doivent être attribués les phénomènes lumineux des matières minérales dites phosphorescentes.

V. Des recherches récentes, sur une partie du sol néerlandais, ont amené la découverte d'une couche fossilifère (*Système éemien* de M. Harting) reposant sur le diluvium scandinave et recouverte par des dépôts d'alluvion. La Société voudrait savoir si cette couche se retrouve aussi en d'autres points; elle demande qu'on lui soumette une collection des restes fossiles d'animaux et de plantes que la couche renferme, et qu'on indique ses relations avec d'autres assises connues.

VI. Soumettre à une étude méthodique l'influence que des fils tendus exercent sur l'acoustique des salles.

Les deux questions suivantes resteront au concours jusqu'au

1er janvier 1880.

VII. Quelle est l'influence de la lune sur la position de l'aiguille aimantée?

VIII. La marche de la science a amené dans la distinction de plusieurs espèces de plantes et dans la définition même de l'espèce une sorte de confusion. On s'est aperçu que la plupart des espèces admises anciennement renferment des formes diverses, que les uns appellent des races ou variétés, les autres des espèces. Les travaux déjà faits sur les *Rubus*, *Hieracium*, *Mentha*, *Salix*, etc., sont importants, mais ils ont le défaut d'être relatifs à des espèces très rapprochées les unes des autres, par conséquent assez confuses. En outre, on a presque toujours étudié les formes d'un certain pays, par exemple les Rubus d'Angleterre ou d'Allemagne, au lieu de comparer toutes les formes d'une certaine espèce de Rubus.

On demande par conséquent *une étude approfondie de quelques-unes des espèces de Linné, choisies parmi celles qui présentent*

plus ou moins de formes diverses, en ayant égard aux conditions suivantes :

1°. Les espèces devraient être des plantes spontanées, au nombre de dix au moins et de vingt au plus, appartenant à deux familles naturelles au moins, et habitant des pays bien explorés, tels que l'Europe, les Etats-Unis, etc.

2°. L'auteur devrait chercher, décrire et classer toutes les formes plus ou moins distinctes et plus ou moins héréditaires, qui rentrent dans des espèces linnéennes, en ayant soin d'indiquer leur habitation, leur station, et de dire s'il les a vues vivantes, ou dans les herbiers, ou s'il les mentionne d'après les livres.

3°. Il devrait étudier leur mode de fécondation et apprécier jusqu'à quel point certaines formes peuvent être attribuées à des croisements.

4°. Le degré d'hérédité des formes devrait être constaté par expérience, au moins dans un certain nombre de cas, et, lorsqu'il ne s'agit pas d'espèces ligneuses, pendant deux générations au moins.

5°. Pour les espèces ligneuses, il faudrait constater la possibilité ou l'impossibilité de greffer les formes appartenant au même genre les unes sur les autres.

6°. La classification des formes en espèces, races ou sous-espèces, variétés, sous-variétés, variations, sous-variations et autres subdivisions qui seraient nécessaires, devrait être basée à la fois sur les formes extérieures et sur les affinités plus intimes démontrées par la fécondation et la greffe.

La Société rappelle les questions suivantes, pour lesquelles le concours sera fermé au

1er janvier 1876.

I. On demande des recherches exactes concernant le pouvoir dissolvant de l'eau et de l'eau chargée d'acide carboniqne pour le gypse, le calcaire et la dolomie, à des températures et des pressions différentes, et dans le cas de la présence simultanée du sel marin et d'autres sels solubles très répandus dans la nature.

II. On demande des recherches exactes concernant le pouvoir

dissolvant de l'eau et de l'eau chargée d'acide carbonique pour la silice et les silicates naturels les plus communs, à des températures et des pressions différentes, et dans le cas de la présence simultanée du sel marin et d'autres sels solubles très répandus dans la nature.

III. Soumettre à une nouvelle étude la structure des reins des mammifères, spécialement en ce qui concerne le revêtement épithélial dans les différentes parties des tubes rénaux.

IV. Il paraît résulter des travaux récents que les peptones de différentes matières albuminoïdes sont des mélanges de substances en partie déjà connues et en partie encore inconnues. On demande un examen critique de ces travaux, complété par des recherches personnelles sur la même question.

V. Déterminer exactement, en unités de Weber, la résistance d'une colonne de mercure de un mètre de longueur et de un millimètre carré de section, à 0°. Toutes les mesures relatives à cette détermination devront être communiquées d'une manière aussi complète que possible.

VI. Faire mieux connaître, par des expériences soignées, le rapport entre les deux espèces d'unités électriques, unités électro-magnétiques et unités électro-statiques. Toutes les mesures relatives à cette détermination devront être communiquées d'une manière aussi complète que possible.

VII. On demande de nouvelles expériences concernant l'influence de la pression sur l'action chimique.

1er janvier 1878.

Nos connaissances sont encore très bornées au sujet de la quantité de limon et d'autres matières que les rivières charrient vers la Néerlande, des endroits où ces matières se déposent de préférence, et des circonstances qui influent sur leur transport et leur dépôt. On désire voir élucider ces divers points, pour une ou plusieurs des rivières de notre pays, par des mesures ou des expériences continuées pendant quelques années.

La Société recommande aux concurrents d'omettre dans leur travail tout ce qui n'a pas un rapport immédiat avec la question proposée. La Société désire trouver dans tout ce qu'on lui soumet la clarté unie à la concision, et les propositions démontrées nettement distinguées des considérations vagues et des faits mal établis.

Elle rappelle, en outre, qu'aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, entre-temps, dans le travail couronné. Les billets joints aux mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins qu'on ne découvre que le travail présenté n'est qu'une copie extraite d'ouvrages imprimés; dans ce cas, le nom de l'auteur sera divulgué.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le billet, soient signés de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, soit en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, soit en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un billet cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au Secrétaire de la Société, le professeur E. H. von Baumhauer, à Harlem.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR LES COMBINAISONS ALBUMINEUSES DU SÉRUM DU SANG ET DU BLANC DE L'ŒUF DE POULE,

PAR

A. HEYNSIUS.

A la fin du tome second des *Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Leidsche Hoogeschool*, p. 216, j'ai donné un aperçu de la division des corps albuminoïdes. D'après cet aperçu, les matières albuminoïdes de l'organisme animal se laissent distribuer le mieux de la manière suivante:

I. Albumine. Soluble aussi bien dans les dissolutions faibles que dans les dissolutions concentrées des sels alcalins neutres (chlorure de sodium, sulfate de soude, etc.) et coagulable dans ces solutions par la chaleur. On doit y distinguer, à raison de l'action différente exercée, comme on sait, par l'éther et l'acide chlorhydrique:

a. Albumine du sérum.

b. Albumine de l'œuf.

II. Albuminate alcalin. Soluble dans les dissolutions salines faibles, insoluble, au moins en majeure partie, dans ces mêmes dissolutions à l'état concentré:

a. Albuminates de sodium et de potassium (globuline et caséine).

b. Paraglobuline (matière fibrinoplastique).

c. Matière fibrinogène.

d. Myosine.

e. Fibrine.

De ces corps, la paraglobuline, la globuline et la matière fibrinogène sont ceux qui se dissolvent le plus facilement dans les solutions salines étendues; mais, selon toute apparence, cette plus grande solubilité n'appartient pas à ces corps eux-mêmes, mais dépend de la présence d'autres matières, notamment du phosphate de soude: l'albuminate alcalin préparé artificiellement est tout aussi soluble, lorsqu'on a ajouté à sa dissolution, avant de la précipiter par l'acide carbonique, une petite quantité de phosphate de soude. — La myosine est moins soluble, mais cela est dû probablement à l'acide lactique qui se forme dans le tissu musculaire: l'albuminate alcalin obtenu artificiellement devient beaucoup moins soluble par le contact avec des acides faibles. — La fibrine offre des différences quant à la solubilité; la moins soluble est celle qu'on retire du sang artériel par le battage, la plus soluble, celle que fournit le caillot formé dans le cœur après la mort. — La solubilité de toutes ces matières n'est d'ailleurs pas constante: par le contact avec des acides faibles, et même avec l'eau pure, cette solubilité est notablement diminuée.

III. Abumine acide (syntonine, parapeptone). Insoluble dans les dissolutions salines, tant étendues que concentrées.

IV. Peptones. Solubles dans l'eau et dans les dissolutions salines tant étendues que concentrées, — au moins, en ce qui concerne ces dernières, à l'aide de la chaleur.

V. Corps albuminoïdes composés (hémoglobine, vitelline). Les propriétés du groupe albuminoïde qu'on peut retirer de ces corps varient suivant l'agent (acide ou alcali) qu'on emploie pour la décomposition. Il est permis de se demander si, parmi les matières énumérées en II, quelques-unes ne doivent pas également leur origine à de pareils corps albuminoïdes composés.

En présentant cet essai de classification, j'ajoutais, au point de vue de la pratique, que la méthode la plus certaine pour déceler l'albumine dans les liquides animaux (urine, etc.), consiste à mêler au liquide assez d'acide acétique pour qu'il ait une réaction fortement acide; si alors on ajoute à ce liquide acide, dans une éprouvette, quelques centimètres cubes d'une solution concentrée

de sel marin, et qu'on chauffe, des quantités même minimes d'albumine sont précipitées complétement.

L'essai en question était le résultat d'un travail de longue haleine, consacré spécialement à la nature des matières nommées en II, travail que j'avais entrepris avec la collaboration de M. le Dr. S. van der Horst et ensuite poursuivi seul, et dont les détails ont été communiqués dans les tomes I et II des *Onderzoekingen*, ainsi que dans Pflüger, *Archiv für Physiologie*, t. II, 1869.

M. A. Schmidt, en effet, après avoir trouvé que l'albumine précipitée par l'acide carbonique du sérum sanguin étendu de dix fois son volume d'eau possède une action fibrinoplastique, avait essayé de montrer que ce corps albuminoïde est une matière *sui generis*, opinion à laquelle M. Kühne s'était rallié dans son traité didactique. D'après M. Kühne, l'albuminate alcalin de Lieberkühn ne serait pas précipité de sa dissolution par l'acide carbonique, et la matière précipitée par l'acide carbonique du sérum sanguin étendu d'eau ne serait pas de l'albuminate alcalin. Une preuve suffisante de différence lui paraissait surtout résulter du fait que le précipité auquel l'acide carbonique donne naissance dans le sérum étendu est soluble dans l'oxygène. Sous un rapport seulement il différait d'avis avec M. Schmidt, savoir, en ce qu'il n'attribuait pas la propriété fibrinoplastique au précipité entier fourni par l'acide carbonique, mais seulement à une partie de ce précipité, dans lequel il distinguait, en conséquence, de la paraglobuline (= matière fibrinoplastique) et de la globuline. Après la séparation de ces deux matières, l'une et l'autre solubles dans l'oxygène, l'albuminate alcalin pourrait à son tour, suivant M. Kühne, être précipité du sérum sanguin par l'acide acétique, et ce nouveau précipité ne serait *pas* dissous par l'oxygène.

Je fis voir que la paraglobuline séparée par l'acide carbonique n'était pas seulement dissoute par l'oxygène, mais tout aussi bien par l'hydrogène, et que de très faibles quantités de phosphate de soude communiquaient la même propriété au précipité produit par l'acide carbonique dans l'albuminate alcalin pur. Je trouvai en outre que la paraglobuline, lorsqu'elle a été lavée à l'eau,

ne se dissout plus qu'incomplétement dans l'oxygène ou dans l'hydrogène, ce qui me porta à admettre que la paraglobuline, la globuline et l'albuminate alcalin sont une seule et même substance, dont les différences de solubilité tiennent à la présence de matières étrangères. J'étais confirmé dans cette manière de voir par la circonstance que tous ces corps, dans une solution saline faible, sont seulement précipités en partie par l'acide carbonique et pour une autre partie par Cl Na concentré, et que dans le sérum du sang les choses se passent de la même façon. Quant à la propriété fibrinoplastique de la paraglobuline, j'inclinais à l'attribuer, conformément aux vues de M. Brücke, à la présence d'un ferment étranger.

La solubilité, dans des solutions de sel à 7—10 %, du protoplasme coagulé des muscles, avait conduit M. Kühne à admettre que, dans ceux-ci également, il existe une matière albuminoïde particulière, à laquelle il donna le nom de *myosine*. La myosine, d'un côté se distinguerait des matières nommées ci-dessus par une solubilité moindre, et de l'autre côté s'éloignerait de la fibrine par une solubilité plus grande. M. Denis avait déjà montré que la solubilité de la fibrine est très diverse, et M. van der Horst et moi trouvâmes, en outre, que toutes les matières rapportées, en II, aux albuminates alcalins deviennent, par les acides faibles et même par le contact avec l'eau, peu à peu insolubles dans le sel marin. Je conclus donc que la différence de solubilité n'est pas une raison suffisante pour établir entre ces matières une distinction aussi tranchée que celle qui a été admise par les physiologistes dans ces derniers temps.

Je constatai, finalement, que dans des circonstances favorables, — parmi lesquelles il faut citer en premier lieu une basse température, — les globules du sang de cheval, déposés dans des solutions salines faibles, fournissent presque le chiffre total de la quantité de fibrine trouvée dans le sang, tandis que dans le plasma dilué, obtenu de cette manière, on ne peut déceler en pareil cas que des traces de matière fibrinogène. J'en conclus que la fibrine tire en majeure partie son origine des globules du

sang. La justesse de cette conclusion fut d'ailleurs confirmée par la suite de mes recherches, car avec le sang d'oiseau je réussis également, plus d'une fois, à retirer des globules isolés le maximum de la quantité de fibrine [1]).

Mes résultats trouvèrent peu de contradiction, et pas du tout d'assentiment, — au moins à l'origine.

Dans un mémoire important, publié en 1867 [2]), et où il rendait, comme je l'ai fait moi-même, pleine justice à l'hypothèse de M. Schmidt concernant la cause de la coagulation du sang, M. Brücke avait émis l'idée que l'action fibrinoplastique n'appartient pas en propre à la paraglobuline, mais lui est communiquée par un ferment mélangé avec elle. Sans tenir aucun compte des résultats que j'avais fait connaître, M. Schmidt, dans un travail postérieur [3]), où il combat seulement les vues de M. Brücke, maintient son hypothèse, que la fibrine provient du sang. Il établit d'abord que la supposition de M. Brücke ne repose sur aucun fondement légitime, mais, finalement, il arrive pourtant à ce résultat que, pour la réunion — sous forme de fibrine — de la matière fibrinoplastique et de la matière fibrinogène contenues dans le plasma du sang vivant, il faut la présence d'un ferment, lequel se développe dans le sang immédiatement après l'extraction de celui-ci, et se dépose avec la matière fibrinoplastique précipitée par l'acide carbonique [4]).

La comparaison des propriétés de l'albumine et de la paraglo-

[1]) L'expérience ne réussit que dans des circonstances favorables. Une basse température est un point essentiel. Pour le sang de cheval, j'ai encore appris à connaître une autre condition: il faut prendre le sang, lentement coagulable, d'un animal vieux et mal nourri. Avec des chevaux bien nourris (tels que ceux de l'armée), l'expérience a toujours échoué. Dans mes premières recherches j'avais opéré sur le sang de chevaux de halage; la suite de mon travail a montré que c'est ce sang là qui assure le mieux le succès de l'expérience.

[2]) *Wiener Sitzungsber.*, t. 55, p. 881.

[3]) Pflüger's *Archiv*, t. 6, p. 413.

[4]) M. Schmidt trouve toutefois le nom de „matière fibrinoplastique," donné par lui au précipité que l'acide carbonique fait naître dans le sérum sanguin, préférable à celui de paraglobuline, parce que, à son avis, cette matière contribue aussi pour une part à la formation de la fibrine, qui s'opère sous l'influence du ferment.

buline, en solution dans divers liquides, avait conduit M. Brücke à la conclusion que, pour le moment, on ne peut pas assigner de caractères chimiques par lesquels la paraglobuline soit différenciée, comme matière albuminoïde propre, de l'albumine ordinaire. Tous les arguments que M. Schmidt avait produits à l'appui de cette thèse, dans ses premières communications, ont été combattus par M. Brücke. Mais, dans son dernier travail, M. Schmidt apporte, en faveur de la proposition que la paraglobuline diffère de l'albumine ordinaire, des arguments nouveaux, dont voici les principaux :

1°. La paraglobuline est beaucoup moins soluble dans le chlorure de sodium que l'albumine. Dans le sérum du sang il existe, sur 100 c.c., après déduction de la matière fibrinoplastique, au moins 6 gr. d'albumine, dont la solution est effectuée par 0,8 gr. de sels (la quantité totale contenue dans 100 c. c. de sérum), tandis que les 0,7 gr. de matière fibrinoplastique, qui sont précipités de 100 c. c. de sérum par un acide, exigent pour leur solution au moins 1,5 gr. Cl Na.

2°. La solution saturée de la paraglobuline dans les sels alcalins neutres se trouble lorsqu'on y ajoute de l'eau, tandis qu'une solution d'albumine reste limpide quand on l'étend. Pour maintenir en solution 6 gr. d'albumine, il suffit de 0,8 gr. de sels, quel que soit le degré de dilution du sérum ; pour maintenir en solution 0,7 gr. de matière fibrinoplastique, en cas de dilution à 15 fois le volume, il faut 8,25 gr. Cl Na.

3°. En admettant que l'albumine du sérum sanguin soit par elle-même insoluble dans l'eau et ne reste en solution qu'à la faveur des sels, il existe pourtant cette différence, que la paraglobuline est précipitée de la solution saline étendue par les acides, ce qui n'est pas le cas pour l'albumine.

„On est donc en présence", ainsi conclut M. Schmidt, „de l'alternative suivante : ou bien l'albumine du sérum est une forme de matière albuminoïde soluble dans l'eau, ou bien c'est un corps devenant soluble en combinaison avec des quantités de sels relativement très petites. Dans les deux cas, l'albumine du sérumest quelque chose d'essentiellement différent de la matière fibrinoplastique."

M. Schmidt, on le voit, combat seulement l'opinion de M. Brücke, que la paraglobuline serait identique avec l'albumine du sang, et sur ce point il a raison; mais il ne touche pas à la question de l'analogie indiquée par moi entre la paraglobuline et l'albuminate alcalin. Il observe lui-même que la paraglobuline est dissoute, non-seulement par l'oxygène, mais aussi, *surtout lorsqu'elle est bien lavée*, par l'acide carbonique, et que même la dissolution dans l'acide carbonique se fait avec plus de facilité; néanmoins, et en dépit de cette importante observation, il ne songe pas à examiner si ce lavage n'enleverait pas à la paraglobuline des éléments dont dépend sa solubilité dans l'oxygène (ou dans l'hydrogène, ainsi que je l'ai montré). D'après lui, l'acide carbonique et l'oxygène se comportent à l'égard de la paraglobuline comme un acide et une base. „Tous les deux dissolvent cette substance" dit-il," et chacun d'eux la sépare de sa dissolution dans l'autre gaz. Ce mode d'action pourrait s'expliquer par la substitution réciproque de l'un de ces gaz à l'autre. Mais quant au fait, que la substance fibrinoplastique est précipitée de sa dissolution dans l'oxygène par l'acide acétique étendu, tandis que le phénomène inverse, la précipitation de la dissolution acétique par l'oxygène ne se produit pas, je ne saurais en donner une explication satisfaisante." On verra que ce fait s'explique très bien par la circonstance que la solubilité ou la non-solubilité de la paraglobuline dans l'oxygène (ou dans l'hydrogène) ne dépend pas de la paraglobuline elle-même, mais de matières étrangères, ainsi que je l'ai annoncé il y a déjà 4 ans.

M. Schmidt avance, il est vrai [1]), que la paraglobuline peut être obtenue dans un état où elle ne laisse pas de cendres, ce qui semble réfuter ma manière de voir; mais on doit observer que M. Schmidt ne s'est pas assuré si la paraglobuline qu'il a brûlée (seulement 0,313 gr.) était encore soluble dans l'oxygène. Il nous apprend toutefois qu'elle avait été dissoute dans la soude étendue, précipitée par l'acide acétique, puis lavée. Si M. Schmidt avait examiné

---

[1]) *l. c.*, p. 424.

la paraglobuline ainsi préparée, il aurait reconnu qu'elleétait insoluble dans l'oxygène, soluble au contraire dans l'acide carbonique.

M. Eichwald a donné une monographie détaillée des matières albuminoïdes du sérum sanguin [1]). Il y distingue la paraglobuline, la sérumcaséine et la sérumalbumine. Sa paraglobuline est l'ordinaire. Il précipite par l'acide carbonique, et lave jusqu'à ce qu'on ne trouve plus la réaction du chlore dans l'eau de lavage. Sa paraglobuline est alors *insoluble dans l'oxygène*. La solution alcaline pure ne se coagule pas par l'ébullition, mais bien lorsqu'on y ajoute un sel alcalin neutre.

Sa sérumcaséine est le précipité qu'on obtient, après que la paraglobuline a été séparée par l'acide carbonique, au moyen du traitement ultérieur par l'acide acétique; c'est donc l'albuminate alcalin de Kühne. Il faut, suivant M. Eichwald, ajouter l'acide acétique en quantité telle que par la chaleur toute l'albumine soit précipitée, — point qu'il est difficile de toucher. On obtient ainsi un précipité volumineux, qu'on lave à l'eau. La sérumcaséine, résultat de ce traitement, est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions salines.

La sérumalbumine de M. Eichwald est la matière albuminoïde qui reste après l'éloignement de la paraglobuline et de la sérumcaséine. Lorsque le sérum étendu, dépouillé des deux matières en question, est abandonné à lui-même, ou, mieux encore, lorsqu'on l'étend d'une plus forte proportion d'eau, il se forme, d'après M. Eichwald, un nouveau précipité floconneux ayant les propriétés de l'albumine acide. *Par le simple contact avec l'eau l'albumine se transforme donc en albumine acide* (*syntonine*), On peut, de cette manière, extraire presque toute l'albumine du sérum sanguin. La sérumalbumine pure est donc, selon M. Eichwald, insoluble dans l'eau, et son état naturel de dissolution est le résultat de la présence de sels alcalins.

On peut aussi, par un procédé simple, séparer l'albumine du sérum sous la forme soluble. On n'a qu'à mêler au sérum tout

[1]) *Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen und ihrer Abkömmlinge*, 1873.

juste assez d'acide acétique pour que par l'ébullition toute l'albumine se coagule, et à ajouter ensuite un volume égal d'une solution concentrée de sel marin. On obtient alors un précipité qui est soluble dans l'eau. Si l'on emploie de plus grandes quantités d'acide, ou si l'action dure plus longtemps, la matière albuminoïde devient insoluble dans l'eau.

Dans sa préface, M. Eichwald rapporte que c'est seulement pendant l'impression de son Mémoire qu'il a eu connaissance de mon travail, publié en 1869 dans les Archives de Pflüger, et que d'ailleurs ses idées n'en ont pas été modifiées, parce que mes résultats peuvent être mis en harmonie avec sa manière de voir. Toutefois, dans les notes où il parle de ces résultats, je vois bien accusés les points de dissidence, mais je ne trouve aucune mention de l'accord des résultats, là où cet accord pourrait être signalé. M. Eichwald trouve, comme moi, que la paraglobuline lavée est insoluble dans l'oxygène, mais quant à mon opinion, que la solubilité de la paraglobuline dans l'oxygène dépend de matières étrangères, il croit pouvoir la réfuter par la remarque que, si la paraglobuline contenait des sels, elle devrait aussi contenir de la sérumalbumine. Il eût été plus simple, me semble-t-il, de montrer que la paraglobuline soluble dans l'oxygène est réellement pure de tout mélange avec des sels.

M. Eichwald trouve ensuite que la matière précipitée du sérum étendu et à réaction légèrement acide devient *peu à peu* insoluble dans les dissolutions salines, et que l'albuminate alcalin est insoluble dans une dissolution concentrée de sel; mais il ne dit pas dans ses notes que le premier fait avait été signalé par M. van der Horst et le second par moi dès 1869, bien que, m'appuyant sur la faible solubilité que j'avais observée, — car l'albuminate alcalin n'est pas complétement insoluble dans Cl Na concentré, — j'eusse consacré tout un chapitre aux différences de richesse en paraglobuline des différentes espèces de sérum, et montré, entre autres, que le sérum de vache en contient beaucoup plus que les autres espèces.

Si mon Mémoire était venu plus tôt dans ses mains, M. Eichwald se serait probablement rapproché davantage de ma manière de

voir, car il s'est donné la peine, — ce que négligent tant d'auteurs, — d'étudier les travaux antérieurs, dont il donne un très bon résumé historique. Quoi qu'il en soit de cette supposition, les faits que je communiquerai plus loin le convaincront, j'espère, que j'ai bien le droit d'interpréter ses résultats conformément à mes vues, mais que l'inverse n'est pas permis.

M. Plöszl a étudié, sous la direction de M. Kühne, les matières albuminoïdes du foie [1]). Son travail ne fournit, pour la question qui nous occupe, rien de nouveau. Il trouve aussi que la solubilité de la matière albuminoïde de la cellule hépatique diminue par le contact de l'eau, et confirme ainsi le résultat indiqué par M. van der Horst.

Bientôt après, parut un travail de M. Aronstein [2]), exécuté sous la direction de M. Schmidt. Les résultats obtenus par l'auteur le conduisent, lui et évidemment aussi M. Schmidt, à des opinions qui sont de nouveau diamétralement opposées à celles qu'on avait généralement adoptées dans les derniers temps. Voici les propositions auxquelles ils arrivent:

1°. Par la dialyse on peut obtenir de l'albumine privée de sels.

2°. L'albumine du sérum et de l'œuf est un corps albuminoïde qui n'est coagulé ni par la chaleur, ni par l'alcool.

3°. La coagulation qu'éprouvent ces deux matières par la chaleur dépend uniquement de sels tenus en mélange.

4°. Les sels de terres alcalines, qui se trouvent dans le sang, n'y sont pas unis aux matières albuminoïdes, mais à d'autres matières, qui par la dialyse peuvent être enlevées à la solution albumineuse.

5°. L'albumine d'œuf, pure de sels, n'est pas précipitée par l'éther, tandis que l'albumine du sérum, pure de sels, est bien précipitée par cet agent; en présence de sels, l'action est précisément inverse.

M. Nasse, dans trois communications successives [3]), a appelé l'attention sur la manière différente dont les matières albuminoïdes

---

[1]) Pfluger's *Archiv*, t. 7, 1873, p. 371.

[2]) *Ibid.*, t. 8, 1873, p. 75.

[3]) *Ibid.*, t. 6, 1872, p. 589; t. 7, 1873, p, 139; t. 8, 1873, p. 381.

se comportent sous l'influence de la baryte caustique. Quand on chauffe ces matières avec la baryte, il n'y a toujours qu'une partie de l'azote qui sort de la combinaison. La quantité de cet azote plus lâchement uni présente, pour les différents corps albuminoïdes, des divergences très notables. Même si l'on opère, comme M. Nasse l'indique dans sa seconde communication, en dissolvant d'abord les matières albuminoïdes dans l'acide chlorhydrique, puis faisant bouillir avec de l'eau de baryte, on n'en trouve pas moins une différence, quoique plus petite. Les albumines acides (syntonines) obtenues au moyen de l'acide chlorhydrique contiennent toujours, de même que les albuminates alcalins, moins d'azote lâchement uni que les substances mères, et cette différence en moins est d'autant plus grande qu'on a employé de l'acide ou de l'alcali plus fort. Il y a donc une quantité innombrable d'albumines acides et d'albuminates alcalins.

Enfin, je dois encore citer deux communications auxquelles j'ai déjà fait allusion plus haut, en disant que mes travaux antérieurs n'avaient trouvé quelque faveur que dans les derniers temps.

La première de ces communications est celle de M. Landois [1]. Il a porté une goutte de sang de lapin, défibriné, dans du sérum de grenouille, et a observé que les cellules s'appliquent l'une contre l'autre. Les cellules situées le plus près de la périphérie se décolorent, et cette décoloration s'avance graduellement vers le centre. Au commencement on peut encore distinguer les stromas individuels, mais s'il s'établit un courant dans le liquide, toute la masse des stromas est entraînée, et il se forme des filaments et des fibres, dans lesquels les contours des cellules disparaissent. M. Landois propose de nommer cette matière fibrineuse *stromafibrine*, pour la distinguer de la *plasmafibrine*, qui, d'après lui, prend certainement naissance sans destruction de globules sanguins, comme le prouverait l'absence d'hémoglobine dans le sérum. „Outre la diversité d'origine", ainsi poursuit M. Landois, „les deux espèces de fibrine sont peut-être aussi différentes sous le rapport chimique, la stroma-

---

[1]) *Centralblatt f. d. med. Wissensch.* 1874, p. 420.

fibrine se distinguant de la plasmafibrine, au moins initialement, par la présence de la lécithine, du protagon, etc., sur laquelle d'autres observateurs ont appelé l'attention. Comme on le sait, M. Heynsius a également signalé la production de la fibrine aux dépens des globules rouges du sang, mais sans avoir étudié le mode exact de cette production, ni fait ressortir la différence entre le produit et la plasmafibrine."

Si M. Landois s'était donné la peine de lire ce que M. van der Horst et moi avons publié à ce sujet, il aurait vu que nous avons étudié le phénomène beaucoup plus exactement qu'il ne l'a fait lui-même. Quant à la différence entre la stromafibrine et la plasmafibrine, que j'aurais négligée, j'attends avec impatience les communications ultérieures de M. Landois. Dans le Mémoire paru, on ne trouve *rien* concernant les propriétés de la stromafibrine et de la plasmafibrine, ni par conséquent concernant leur différence, hormis toutefois „la présence de la lécithine, du protagon, etc., sur laquelle d'autres observateurs ont appelé l'attention."

Je sais bien qu'on a trouvé de la lécithine dans les globules sanguins, mais la fibrine du sang n'a jamais été examinée à ce point de vue, et dans la description donnée par moi, et par moi seul, des propriétés de la fibrine retirée des globules sanguins, il n'est pas question de la présence de la lécithine. La remarque de M. Landois est donc, pour le moment, dénuée de tout sens; mais quand même on constaterait plus tard quelques variations dans la fibrine formée sous des conditions diverses, cela ne prouverait encore rien contre l'identité de la matière, car nous savons déjà depuis longtemps que la fibrine présente des propriétés différentes, suivant qu'elle a été extraite du sang artériel ou veineux, ou bien qu'elle provient d'un caillot cardiaque.

La seconde publication, dont j'ai encore à dire quelques mots, est une communication préliminaire de M. Schmidt, qui m'a été envoyée pendant l'impression du présent travail [1]).

---

[1]) *Ueber die Beziehungen des Faserstoffes zu den farblosen und den rothen Blutkörperchen und über die Entstehung der letzteren.* Dorpat, 20 juillet 1874.

Les transsudats ordinaires, qui ne contiennent pas de ferment, conviennent le mieux, suivant M. Schmidt, pour montrer que la quantité de fibrine dépend de la quantité de matière fibrinoplastique ajoutée; on peut, par cette addition, porter au sextuple la quantité de fibrine que ces transsudats fournissent par eux-mêmes.

Dans ces transsudats, et de même dans le sang, au moins chez les mammifères, on ne trouve primitivement, selon M. Schmidt, ni la matière fibrinoplastique, ni le ferment. L'un et l'autre se forment aux dépens des globules blancs du sang.

Dans le plasma des mammifères il n'existe initialement que deux corps albuminoïdes, l'albumine et la matière fibrinogène. Mais le sang circulant est riche en globules blancs, et ceux-ci se détruisent rapidement et en grand nombre dès que le sang est extrait de la veine. Les produits de leur décomposition se dissolvent dans le plasma, et un de ces produits est la matière fibrinoplastique. Simultanément est engendré un produit cadavérique, le ferment. *A l'aide d'un refroidissement considérable et rapide on peut, sinon empêcher complétement, au moins ralentir cette action.* La quantité de globules blancs qu'on trouve dans le sang défibriné n'est qu'une petite fraction de ceux qui existent primitivement dans le plasma, à peine 10 pour cent, d'après M. Schmidt.

Les transsudats proprement dits ne se coagulent non plus qu'à raison des globules blancs qu'ils renferment, et comme ils sont pauvres en cet élément, leur coagulation est tardive et incomplète. Les transsudats tout à fait limpides, ne contenant pas de leucocytes, restent liquides.

Outre les globules rouges et blancs, le sang renferme, aussi longtemps qu'il n'est pas caillé, un grand nombre de formes de passage. On les reconnaît à leurs contours déliés, à leur corps en apparence uniquement composé de gros grains rouges, et à leur noyau incolore devenant visible par des lavages à l'eau. La destruction de ces formes intermédiaires peut également être ralentie, ce qui permet d'étudier la marche du phénomène dans ses phases successives. Il se forme de petits amas de corpuscules sanguins

incolores. Si l'on traite ces corpuscules par l'acide carbonique ou par l'acide acétique très étendu, les grains rouges disparaissent et le noyau absorbe l'hémoglobine, ce qui lui donne l'aspect d'un globule rouge du sang.

Les mêmes formes se retrouvent chez les oiseaux et les amphibies; mais, dans le sang de ces animaux, elles paraissent avoir „une existence fixe et durable", au lieu d'être soumises à une destruction rapide, comme dans le sang des mammifères. *Aussi la coagulation fibrinaire du sang d'oiseau ou d'amphibie se fait-elle principalement aux dépens des globules rouges*, qui possèdent ici une tendance à la décomposition tout aussi grande que celle des formes intermédiaires et des globules blancs dans le sang des mammifères.

Chez les oiseaux et les amphibies, suivant M. Schmidt, *la matière fibrinogène est aussi primitivement un élément des globules sanguins.* Le fait, que chez les mammifères cette matière préexiste dans le plasma du sang, est mis par lui en relation, d'une façon hypothétique, avec le degré supérieur de développement de leurs globules rouges.

On voit que M. Schmidt s'est rapproché notablement de ma manière de voir. Lui aussi admet que, dans l'acte de la coagulation, des globules sanguins se détruisent, et qu'ils fournissent une partie de la fibrine. Mais quant à la matière fibrinogène, chez les mammifères, il lui assigne encore pour siége le plasma. Chez les oiseaux, au contraire, elle existe, aussi selon lui, originairement dans les globules du sang. Je suis persuadé que, même chez les mammifères, M. Schmidt en trouvera ultérieurement l'origine, au moins principale, dans les globules. Sinon, il devra bien finir par donner une explication de ce fait, observé par moi dès 1870: *que, sous des conditions favorables, on peut, au moyen de solutions salines étendues, précipiter les globules du sang de cheval, et en obtenir le maximum de fibrine; tandis que du plasma étendu, où ces globules se sont déposés, on ne peut retirer qu'une très petite fraction de la fibrine.*

Déjà au moment de la publication de mon dernier Mémoire sur

les matières albuminoïdes du sang, j'étais arrivé à la conviction qu'une étude quantitative fondamentale de l'influence que les sels, les alcalis et les acides exercent sur les matières albuminoïdes, est impérieusement réclamée pour mettre un terme à la confusion sans cesse croissante du langage. La situation est en effet telle, que celui qui n'a pas examiné les choses par lui-même ne peut plus juger de la valeur des différentes indications, la plupart contradictoires, données dans les dernières années. Souvent ces communications sont en elles-mêmes très défectueuses, parce que, évidemment, l'état de la question n'était pas suffisamment connu de l'auteur au moment où il abordait la recherche expérimentale [1]; mais, fréquemment aussi, on remarque les contradictions dont il s'agit chez des observateurs dont les travaux fournissent la preuve qu'ils ont parfaitement suivi la question dans les différentes phases de son développement. Il m'a paru de plus en plus probable que la divergence des assertions, concernant l'influence des alcalis, des acides et des sels, doit provenir en partie de ce qu'on n'a pas tenu suffisamment compte du degré de concentration des menstrues et des solutions albumineuses.

En conséquence, j'ai désiré obtenir des solutions albumineuses dans lesquelles la proportion des sels fût autant que possible la même, et j'ai cherché à atteindre ce but en soumettant les solutions albumineuses naturelles à la dialyse dans des conditions aussi favorables que possible. A l'origine, j'employais des sacs de papier-

---

[1]) A titre d'exemple d'une pareille inadvertance, chez un auteur de qui on ne l'aurait pas attendu, je citerai les recherches de M. Senator sur les proportions de globuline que renferme l'urine dans différentes formes d'albuminurie (Virchow, *Archiv*, t. 60, p. 476). L'auteur fait passer par l'urine de l'acide carbonique, après que le liquide a été étendu d'assez d'eau pour que sa densité ne soit plus que 1003—1002. Mais c'est seulement pour la néphrite aiguë qu'il rapporte la réaction de l'urine, laquelle était acide dans les six cas dont il a fait l'examen. Pour aucune des autres espèces d'urine étudiées par lui, il n'indique la réaction. Néanmoins, il tire de ses recherches la conclusion que c'est dans les cas de dégénérescence amyloïde qu'on touve le plus de globuline dans l'urine. Comme s'il était possible que de l'urine acide donne, étant traitée par l'acide carbonique, autant de paraglobuline que de l'urine alcaline!

parchemin, assez grands et faits d'une seule pièce; plus tard, voulant donner plus d'étendue à la surface de diffusion, je construisis, également d'une seule pièce de papier-parchemin, de petites auges carrées, dont le fond mesurait environ 2 décimètres carrés. Pour que ce fond restât bien uni, j'y appliquai un petit cadre en verre; les bords redressés du papier, hauts d'environ 5 centim., furent attachées à un cadre de même nature, et l'auge entière suspendue par les quatre coins de ce cadre. De cette manière, on prévient les fuites, embarras si fréquent quand le papier-parchemin est lié sur un manchon de verre ou de porcelaine, et on préserve la solution albumineuse ou le liquide diffusé des impuretés qu'y introduit si facilement, par exemple, l'emploi ordinaire des anneaux de gutta percha. La surface de diffusion est, dans cet appareil, très grande; aussi, en opérant sur 100 c. c. de liquide, la hauteur de la couche ne dépassait pas en moyenne 5 mm. En outre, je diffusais dans de grandes quantités d'eau, ordinairement 16 litres, qui étaient renouvelés toutes les vingt-quatre heures. Lors de mes premières expériences, j'employais d'assez grandes quantités de la solution albumineuse; plus tard, lorsque je fus encore mieux pénétré des avantages d'une couche liquide mince, j'opérai ordinairement sur 100 c. c. de solution, dans le dialyseur carré ci-dessus décrit [1]).

A raison de la grande masse d'eau qu'il fallait dépenser, j'employai de l'eau de pluie. Cela me fournit l'occasion d'observer un phénomène nouveau et imprévu. Après qu'une portion assez considérable de la solution albumineuse eut été dialysée pendant longtemps dans un des sacs de papier-parchemin dont j'ai parlé plus haut, la quantité du liquide se trouvait notablement augmentée. En conséquence, après avoir séparé par la filtration le précipité qui s'était formé, je me mis à évaporer le liquide, pour le ramener

[1]) A vrai dire, l'hiver est la seule saison qui convienne pour les recherches de ce genre. Comme l'opération dialytique doit durer assez longtemps, la putréfaction se déclare avant que le but n'ait été atteint, pour peu que la température soit élevée. J'ai quelquefois essayé de parer à cette difficulté en mettant de la glace dans l'eau de diffusion, mais le remède n'est pas suffisamment efficace.

au degré de concentration primitif. Je croyais pouvoir hardiment faire cette évaporation à 45°, mais, à ma grande surprise, je vis qu'à cette température l'albumine se déposait en abondance. Je déterminai alors la température à laquelle le liquide commençait à se troubler, et reconnus que cela arrivait déjà à 35°, de sorte qu'il suffisait de tenir le tube-éprouvette dans la main ou dans la bouche, pour que le liquide, d'abord complétement limpide, devînt tout à fait blanc. Pendant le refroidissement du liquide, le précipité se redissolvait en grande partie. Le phénomène fut observé aussi bien avec le sérum du sang qu'avec l'albumine de l'œuf de poule.

Cette observation donna initialement à mes recherches une direction différente de celle que je m'étais proposé de suivre. Je vais donc aussi parler d'abord de la nature de cette matière albumineuse.

1°. Une combinaison albumineuse décomposable a basse température.

A. Albumine d'œuf de poule.

Du blanc d'œuf de poule, étendu avec de l'eau et battu, est saturé de Cl Na, filtré, puis dialysé pendant 7 jours, dans un sac de papier-parchemin, avec 10 litres d'eau de pluie, journellement renouvelés. Un dépôt assez abondant s'est alors formé sur le fond du dialyseur. On le sépare par la filtration, puis, comme le volume du liquide s'est beaucoup accru, on le réduit par l'évaporation à 45°. A cette température, il se dépose peu à peu une quantité considérable d'albumine. On cesse donc l'évaporation, on filtre, on soumet le liquide filtré à une nouvelle dialyse, et on lave à l'eau l'albumine déposée à 45°. Cette eau de lavage contient de l'albumine, et, chauffée, se trouble à 48°.

Mêlée avec des quantités égales de solutions de chlorure de sodium à différents degrés de concentration, cette eau de lavage albumineuse se comporte de la manière suivante:

Cl Na en 100 parties.	Trouble naissant.	Toute l'albumine coagulée.
0	48°	—
0,005	56	—
0,05	66	— [1])
0,5	68	88°
1	72	89
4	74	89
8	75	94
16	72	97
32	62	102

La solution albumineuse contient 0,79 % de matière solide et 0,02 % de cendres, ce qui fait 2,77 % de cendres pour la matière sèche.

Le lavage de l'albumine déposée à 45° est continué jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule ne contienne plus d'albumine. On trouve alors que l'albumine lavée est devenue presque entièrement *insoluble* dans les solutions de Cl Na à différents degrés de concentration. Délayée sans l'eau, elle est au contraire *dissoute par l'acide carbonique.*

La solution primitive, débarrassée de l'albumine coagulée à 45°, est de nouveau dialysée pendant 7 jours. Il se forme encore un dépôt, mais en quantité beaucoup moindre que la première fois. Le liquide limpide obtenu par la filtration se trouve maintenant devenir trouble à 28°. Le liquide a une réaction neutre. Tant qu'on ne chauffe pas au-delà de 40°, le précipité formé se redissout peu à peu pendant le refroidissement, et il est dissous immédiatement par l'addition d'un peu de chlorure de sodium. Si la température est poussée plus haut, la solubilité dans le chlorure de sodium se perd de plus en plus, et d'autant plus, à une même

[1]) Quand la proportion de Cl Na atteignait ou dépassait 0,5, l'albumine, à la température indiquée, était précipitée assez complétement pour que l'acide acétique et la solution concentrée de sel ne pussent plus déceler d'albumine dans la liqueur filtrée. Avec une proportion moindre, il n'était pas possible d'obtenir une précipitation aussi complète, même à la température de l'ébullition.

température, que l'application de la chaleur dure plus longtemps.

La solution albumineuse contient 4,3 % de matière solide et 0,05 % de cendres, ce qui fait 1,16 % de cendres pour la matière sèche. La cendre, traitée par l'eau, ne lui communique pas de réaction, ni la propriété d'accuser par les réactifs la présence du chlore. Pour la plus grande partie, elle est certainement insoluble dans l'eau. L'acide phosphorique et la chaux peuvent y être reconnus.

502,6 gr. de la solution albumineuse sont introduits dans la pompe pneumatique de Geissler et épuisés. Ils fournissent 6.507 c.c. de gaz à 0° et 760 mm. Après absorption par la potasse, le volume est encore 6,336 c.c. L'acide carbonique n'y existe donc qu'en quantité insignifiante.

Le liquide, saturé de divers gaz et chauffé dans un tube fermé, rempli de ce même gaz, devient trouble:

avec	l'oxygène	à 30°
„	l'air	„ 30°
„	l'ac. carbonique	„ 45°

La solution albumineuse est maintenant mêlée avec des quantités égales de solutions de chlorure de sodium à différents degrés de concentration, et après cette addition on recherche à quelle température le liquide commence à se troubler, par la coagulation d'une partie de son albumine:

ClNa en 100 parties.	Trouble naissant.	Toute l'albumine coagulée.
0	28°	—
0,0005	28	—
0,005	30	— [1])
0,05	48	86°
0,5	58	88
1	60	89
4	65	92
8	67	96
16	69	98
32	65	102

[1]) Ici non plus, l'albumine ne peut être précipitée complétement.

La manière d'opérer consistait simplement en ceci, que le tube-éprouvette était chauffé dans un bain-marie dont la température s'élevait lentement. A la première apparition du trouble dans les couches supérieures du liquide, on notait la température qu'indiquait un thermomètre plongeant dans le même bain-marie.

En général, le trouble peut être obtenu à une température un peu plus basse, si l'on chauffe le liquide pendant longtemps. Lorsque la solution albumineuse elle-même, c'est-à-dire pure de tout mélange, était chauffée longtemps à 25°, elle se troublait peu à peu. Lorsqu'elle était chauffée pendant une heure à 40°, puis filtrée à chaud, le liquide filtré, maintenu à la température de 40°, restait d'abord limpide, mais insensiblement apparaissait un trouble, dû à de l'albumine coagulée. Les chiffres donnés n'ont donc qu'une valeur relative.

La même remarque s'applique à la température à laquelle toute l'albumine abandonne la solution. La solution albumineuse mêlée de 16 % Cl Na n'avait perdu qu'une petite partie de son albumine après avoir été chauffée pendant une heure à 80°. Lorsqu'elle avait été maintenue pendant une heure à 90°, la liqueur filtrée était encore fortement albumineuse; mais après une heure d'une chaleur de 94°, toute l'albumine était coagulée.

B. Sérum du sang.

Du sérum de vache et de cheval furent dialysés de la même manière, d'abord aussi en quantités assez grandes et avec une petite surface de diffusion, plus tard en quantités de 100 c.c. dans les auges carrées à fond de 2 décim. carr., toujours avec 10 litres d'eau de pluie, qu'on renouvelait journellement.

Dans le sérum ainsi traité, il se forme bientôt un dépôt si abondant, qu'il semble que toutes les matières albuminoïdes se soient précipitées. Ce n'est qu'avec beaucoup de peine qu'on parvient à éclaircir le liquide par la filtration, attendu que l'albumine s'est précipitée dans un état d'extrême division. Après maintes tentatives infructueuses, on réussit à obtenir au moins une petite quantité de liquide assez clair pour qu'on puisse le soumettre à l'étude.

Du sérum de vache étant étendu de 10 volumes d'eau, on en sépare la paraglobuline par l'acide carbonique, et la matière dite albuminate alcalin au moyen du traitement ultérieur par l'acide acétique. Ensuite, le liquide est ramené par évaporation à 40° à peu près au volume primitif, saturé de Cl Na, filtré et dialysé pendant 9 jours. La liqueur séparée par la filtration de l'albumine déposée se trouble à 43°.

Le sérum de vache saturé directement de Cl Na, filtré et dialysé pendant 9 jours, se trouble à 41°.

Du sérum de cheval, saturé de Cl Na, filtré et dialysé pendant 11 jours, se trouble à 38°.

Les quantités obtenues sont trop petites pour qu'on ait pu répéter sur ces liquides les expériences faites avec l'albumine d'œuf.

J'avais constaté que le degré de concentration de la solution albumineuse a aussi de l'influence sur le phénomène. Plus la proportion d'albumine est forte, plus est basse, *ceteris paribus*, la température à laquelle le trouble se produit. La solution albumineuse du sérum sanguin perd par la dialyse, dans les conditions indiquées, beaucoup plus d'albumine que la solution albumineuse de l'œuf de poule. Voulant étudier le phénomène dans les deux espèces de solutions albumineuses, pour une même proportion d'albumine, je dialysai pendant 11 jours du blanc d'œuf de poule et du sérum de vache, l'un et l'autre saturés de chlorure de sodium.

La solution d'albumine d'œuf de poule contient 7,06 % de matière solide et 0,12 % de cendres, ce qui fait 1,74 % de cendres pour la matière solide. Dans les cendres on ne trouve pas de chlore; elles ne communiquent pas de réaction à l'eau; l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et la chaux peuvent y être constatés.

La solution d'albumine du sérum sanguin contient 0,98 de matière solide et 0,029 de cendres, ce qui donne 1,65 % de cendres pour la matière solide. Dans les cendres il n'y a pas de chlore; elles ne communiquent pas de réaction à l'eau; l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et la chaux peuvent y être constatés.

L'albumine d'œuf de poule se trouble à 30°, le sérum du sang

à 40°. Mais la solution d'albumine d'œuf de poule contient 7 fois plus de matière solide. Je l'étends donc jusqu'à 7 fois son volume. Alors le liquide se trouble à 38°.

Les deux espèces albumineuses sont maintenant comparées sous le rapport de l'influence de la proportion de sel sur l'apparition du trouble lors du chauffage

Cl Na en 100 parties.	Le trouble apparaît dans l'albumine d'œuf de poule.	Le trouble apparaît dans l'albumine du sérum.
0	38°	40°
0,005	52	50
0,05	54	52
0,5	56	—
1	58	60
4	58	68
8	62	—
16	68	75
32	62	72

A mesure que la proportion de sel augmente, il faut une température plus élevée pour précipiter une partie de l'albumine. *Il existe donc dans le sérum du sang et dans le blanc de l'œuf de poule une combinaison albumineuse qui est déjà décomposée* (*dissociée*) *à basse température.* Si le liquide n'a pas été chauffé trop fort et que l'application de la chaleur ait été de courte durée, la combinaison se reconstitue pendant le refroidissement du liquide, et l'albumine précipitée se redissout. Sous l'influence des solutions de sel, ce phénomène de dissociation est entravé de plus en plus, — au moins jusqu'à un certain maximum, — à mesure que la proportion de sel s'élève [1]).

L'albumine qui se précipite à cette basse température est de l'*albumine soluble.* La solubilité se perd d'autant plus que la température a été plus élevée ou que l'action d'une même température a été prolongée davantage.

---

[1]) Lorsque le liquide est saturé de Cl Na, la température à laquelle l'albumine se coagule est de nouveau, comme on le voit, plus basse.

Les deux solutions albumineuses sont chauffées pendant un temps égal à la même température, après quoi on détermine la solubilité dans Cl Na.

Chauffées à 40°:

Cl Na en 100 parties.	Albumine d'œuf.	Albumine de sérum.
0,005	trouble	trouble
0,05	limpide	limpide
0,1	id.	id.
0,5	id.	id.
1	id.	id.
32	id.	id.
non chauffées, avec 32 % Cl Na	id.	id. [1])

Chauffées à 50:

Cl Na en 100 parties.	Albumine d'œuf.	Albumine de sérum.
0.005	trouble	trouble
0,05	id.	id.
0,1	id.	id.
0,5	limpide	id.
1	id.	id.
32	trouble	trouble

Chauffée à 60°, l'albumine est devenue insoluble dans toutes les solutions de sel, quelle que soit leur concentration.

Vis-à-vis de différents réactifs, les deux solutions albumineuses se comportent comme il suit:

	Albumine d'œuf.	Albumine de sérum.
Alcool	préc.	préc.
Ether	id.	id.
Acide nitrique 1 goutte	id.	id.
En agitant	Le préc. persiste.	Le préc. disparaît.
Plus d'ac. nitrique	" " "	Il se forme un nouveau préc.
Ac. nitrique en excès	" " "	Le préc. disparaît de nouveau.

[1]) La dissolution dans les solutions salines faibles ne se fait pas immédiatement, mais peu à peu. En conséquence, les mélanges ont été abandonnés à eux-mêmes pendant 24 heures, et c'est l'effet alors observé qui se trouve inscrit dans la colonne.

L'acide chlorhydrique agit de la même manière que l'acide nitrique. Même lorsque l'albumine précipitée à 40° est dissoute dans ClNa, la différence d'action des deux espèces d'albumine, en présence de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, persiste.

En apprenant à connaître les faits précédents, je m'étais naturellement demandé quelle pouvait en être la cause, et en conséquence j'avais dialysé les mêmes solutions albumineuses avec de l'eau distillée, eau à laquelle l'économie seule m'avait primitivement fait substituer l'eau de pluie. Comme il m'était toutefois difficile d'avoir l'eau distillée en assez grande quantité, je tâchai d'agrandir la surface dialysante, et à cet effet je construisis les auges décrites plus haut, qui à partir de ce moment furent employées exclusivement, parce que j'en reconnus aussitôt les grands avantages. Ce qui précédemment ne s'obtenait qu'en 15 jours, ou même davantage, par diffusion avec 10 litres d'eau, était maintenant réalisé en peu de jours par dialyse avec 2 litres d'eau. Je ne fatiguerai pas le lecteur par l'énumération de toutes mes expériences. Sur les points essentiels, elles concordent toutes. Par la dialyse avec l'eau distillée, *on ne réussit pas à produire la combinaison albumineuse dissociable à basse température.* La solution albumineuse ne laisse précipiter qu'une très petite quantité d'albumine, et la température à laquelle le liquide se coagule après la dialyse ne diffère pas sensiblement de celle à laquelle elle se troublait primitivement. Pour le sérum du sang, elle s'élève même au-dessus de la température normale.

En employant l'eau de pluie, j'avais remarqué dès l'abord que la réaction alcaline du liquide s'affaiblissait de plus en plus durant la dialyse, et finalement disparaissait. En me servant d'eau distillée, je voyais au contraire la réaction alcaline persister, et j'en conclus naturellement que l'élévation plus grande de la température de coagulation, pour la solution albumineuse dialysée avec l'eau distillée, dépendait de la présence de l'alcali. Je vis aussi, en accord avec ce qui précède, qu'en mêlant du sérum sanguin (sérum de vache) avec 20 volumes d'eau distillée, la réaction

alcaline du liquide ne disparaissait pas, tandis que l'emploi de l'eau de pluie, dans les mêmes conditions, laissait à peine subsister une trace de réaction alcaline. Or, dans le premier cas, comme l'on sait, il ne se précipite qu'une petite quantité d'albumine; dans le second, au contraire, je vis se former un précipité énorme.

La cause du phénomène est donc facile à assigner. Dans l'eau de pluie doit se trouver une matière qui se combine avec l'alcali du sérum sanguin. Je reconnus, en effet, que l'eau de pluie, recueillie sur le toit en zinc du Laboratoire, contenait du zinc à l'état dissous. Sur 500 c.c. d'eau on trouva:

	1.	2.
Matière solide, en gr.	0,048	0.052

Il y avait donc en moyenne 0,01 gr. de matière solide dans 100 c.c., et cette matière solide était en majeure partie du carbonate de zinc. Si à l'aide de l'acide carbonique on dissout un peu de zinc dans de l'eau distillée, cette eau montre pareillement le phénomène, et si l'eau de pluie est débarrassée du zinc, elle cesse aussi de manifester l'action antérieure sur le sérum sanguin.

Bien que l'oxyde de zinc ne s'unisse pas aux alcalis dans les dissolutions concentrées, l'existence de semblables combinaisons est pourtant admise par les chimistes dans des dissolutions très étendues, et la disparition de la réaction alcaline, lors du mélange avec de grandes quantités d'eau de pluie zincifère, semble bien indiquer qu'une pareille combinaison se forme aussi dans notre cas. Mais ce ne peut être la seule raison du phénomène. M. Eichwald dit bien, comme on se le rappellera, que par l'acide acétique, et en diluant très fortement, il est parvenu à précipiter presque toute l'albumine du sérum sanguin, mais, dans les cas où cela réussit, l'albumine précipitée est, selon M. Eichwald lui-même, *insoluble*, tandis que par l'eau chargée d'oxyde de zinc il se précipite de l'albumine sous forme *soluble*. Toutes mes tentatives pour obtenir par la neutralisation exacte le même effet qu'avec l'eau zincifère, sont restées infructueuses.

Aussi bien lorsqu'on ajoute de l'eau zincifère au sérum sanguin, que lorsqu'on dialyse celui-ci avec cette eau, l'albumine précipitée contient de l'oxyde de zinc. Quoique la quantité n'en soit pas

grande, il est néanmoins probable que le phénomène dont nous nous occupons repose en partie sur la formation d'une combinaison, insoluble dans l'eau, de l'albumine avec l'oxyde de zinc.

Quoi qu'il en soit, après le mélange du blanc d'œuf ou du sérum avec de grandes quantités de l'eau de pluie en question, ou après leur dialyse au contact de cette eau, il reste une solution albumineuse qui n'est pas précipitée par l'eau zincifère, et qui possède les propriétés ci-dessus indiquées. Pour observer le phénomène, il n'est donc pas même nécessaire de recourir à la dialyse; il suffit d'étendre la solution albumineuse avec l'eau zincifère, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de précipité. Il reste alors une solution qui laisse précipiter une partie de son albumine à une basse température. Cette température est toutefois plus élevée, — ordinairement elle est de 45°—50°, — que pour l'albumine obtenue par dialyse, parce que la solution albumineuse est beaucoup plus étendue, et que, toutes choses égales d'ailleurs, l'albumine se coagule à une température d'autant plus basse que la solution est plus riche: l'albumine d'œuf dialysée de la page 22, qui contenait 7 pour cent de matière solide, laissait déjà précipiter à 30° une partie de son albumine; après dilution à 7 fois le volume primitif, c'est-à-dire après réduction de la proportion d'albumine à 1 pour cent, il fallait, pour produire le même effet, une température de 38°.

Dans le blanc de l'œuf de poule, l'albumine précipitable par l'eau zincifère existe en proportion beaucoup plus petite, et par contre la combinaison albumineuse dissociable à basse température en proportion beaucoup plus grande, que dans le sérum du sang, et dans les différentes espèces de sérum le rapport n'est pas non plus le même. Le sérum de vache laisse précipiter par l'eau de pluie plus d'albumine que tout autre sérum, et la différence est si grande qu'elle permet de distinguer, à simple vue, le sérum de vache de celui d'autres animaux. L'analyse exacte des liquides suivants montre encore mieux cette différence en la traduisant en chiffres [1]):

[1]) La méthode suivie pour le dosage de l'albumine sera décrite plus loin, dans un article spécial *Sur la détermination quantitative de l'albumine* etc.

		Proportion d'albumine de la solution primitive, en centièmes.	Proportion d'albumine après la dialyse et la filtration, en centièmes.	Température à laquelle se trouble le liquide dialysé.
Album. d'œuf de poule.		10,15	8,90	40°
			8,50	30°
Sérum de vache	*a.*	8,04	4,88	50°
	b.	8,73	2,94	42°
Sérum de cheval	*a.*	7,46	6.31	60°
	b.	7,28	3,85	41°

Après qu'on a privé le sérum sanguin et l'albumine d'œuf de la matière albumineuse précipitable par l'eau zincifère, il y reste donc une combinaison albumineuse d'où l'on peut séparer à basse température de l'albumine soluble. La cendre de cette combinaison est insoluble dans l'eau; on n'y a pas reconnu le chlore, mais seulement l'acide phosphorique et la chaux. C'est donc très probablement une combinaison, soluble dans l'eau, de phosphate de chaux et d'albumine. On peut, en effet, préparer articifiellement une combinaison analogue [1]), en mêlant du phosphate de chaux à de l'albumine soluble (la paraglobuline, par exemple) et faisant traverser ce mélange par un courant d'acide carbonique, ou bien en ajoutant du chlorure de calcium et du phosphate de soude à l'albumine soluble. Après avoir chassé l'acide carbonique, dans le premier cas, et après avoir dialysé la solution, dans le second, on obtient un liquide qui, lorsqu'on le chauffe, laisse déposer de l'albumine à une température peu élevée.

J'en étais là de mes recherches, au moins quant aux points principaux, lorsque parut le travail de MM. Aronstein et Schmidt, dont les résultats ont été indiqués p. 10. Ces résultats sont, comme on le voit, en contradiction complète avec les miens. Les propositions de M. Aronstein contiennent en effet, selon moi, *tout l'opposé de ce qui a lieu en réalité.* Déjà à la simple lecture de la communication de MM. Aronstein et Schmidt, je soupçonnai quelle pouvait être la cause de leur erreur. Néanmoins, je n'ai pas laissé

[1]) M. Fokker a aussi déjà décrit des combinaisons de l'acide phosphorique avec l'albumine calcaire obtenue par lui. Voir Pflüger *Archiv*, t. 7, p. 274.

de commander immédiatement le papier-parchemin anglais, dont ils s'étaient servis dans leurs expériences de diffusion, et auquel ils attribuent les résultats imprévus qu'ils ont fait connaître. Grâce à l'obligeance de M. le Dr. Rutherford, j'ai reçu un envoi de papier de la Rue. Je dois, en outre, à M. von Baumhauer une feuille de papier-parchemin qu'il s'était procur il y a une quinzaine d'années, chez M. de la Rue, qui le préparait alors pour les expériences de M. Graham.

Avec ces deux sortes de papier anglais, je n'ai pas obtenu d'autres résultats qu'avec le papier-parchemin allemand, dont j'avais fait usage précédemment. Ici non plus, je ne m'étendrai pas sur les détails de mes recherches, mais me contenterai de mentionner une seule expérience, qui prouve que le papier allemand donnait lieu à une action diffusive tout aussi énergique que le papier anglais.

70 c.c. de sérum de vache sont dialysés, dans les petites auges décrites, avec deux litres d'eau distillée. Le premier jour, l'eau est renouvelée trois fois, les jours suivants, deux fois. La dialyse est continuée pendant quatre jours. Un peu d'albumine se dépose sur chacun des deux dialyseurs. La solution albumineuse filtrée et limpide a, dans les deux cas, une réaction franchement alcaline; chauffées lentement jusqu'à 100°, les solutions ne se coagulent ni l'une ni l'autre.

Dans les deux cas, les liquides contenant les matières diffusées sont recueillis et évaporés; l'analyse fournit les résultats suivants:

	PAPIER DE LA RUE.		PAPIER ALLEMAND.	
	trouvé dans la matière diffusée.	calculé sur 100 parties de sérum.	trouvé dans la matière diffusée.	calculé sur 100 parties de sérum.
Cendres + charbon	0,567		0,570	
Charbon	0,010		0,013	
Cendres seules	0,557	0,79	0,557	0,79
Partie soluble dans l'eau	0,557	0.79	0,554	0,79

On voit que l'expérience est concluante. Le papier anglais, au moins celui que j'avais reçu de M. de la Rue, n'était pas

meilleur que le papier allemand dont je m'étais servi, et avec le papier primitif dont avait fait usage Graham, le résultat fut également le même qu'avec le papier allemand [1]). Les sels dialysèrent à travers les deux sortes de papier avec une rapidité égale, mais c'était presque uniquement des sels solubles dans l'eau. Les 0,010 et 0,013 gr. de charbon laissèrent bien encore un léger résidu de cendres, mais la quantité était extrêmement petite, et en opérant la dialyse d'une plus grande quantité de sérum, 200 c.c., le résultat fut le même. On trouva 1,621 gr. de cendres, c'est-à-dire, 0,81 pour cent, dont 1,600 gr., ou 80 pour cent, de sels solubles. Sous ce rapport encore, mes résultats sont donc opposés à ceux de MM. Aronstein et Schmidt. Dans le produit de la diffusion je ne trouvai que des traces d'albumine, tandis que MM. Aronstein et Schmidt disent que, outre les sels insolubles, ils ont toujours rencontré de l'albumine. Parfois je me suis demandé si ces deux expérimentateurs ont bien mis assez de soin à s'assurer de l'intégrité de leur papier-parchemin. Je répétai encore une fois l'expérience avec 20 c.c. de sérum, parce que MM. Aronstein et Schmidt ont toujours dialysé de petites quantités, afin d'accélérer autant que possible l'opération diffusive. Cette fois encore j'obtins, et naturellement en moins de temps, un liquide qui, comme le précédent, ne se coagulait pas à 100°, mais où l'alcool faisait toujours naître un certain trouble.

MM. Aronstein et Schmidt sont arrivés à la conclusion que le sérum sanguin, débarrassé de la paraglobuline, et le blanc d'œuf constitueraient après la dialyse une solution albumineuse ne se coagulant pas par l'ébullition. J'ai déjà dit plus haut, qu'aussitôt que j'eus pris connaissance du travail de ces deux savants, je crus pouvoir indiquer la source de leur erreur, et l'expérience est venue con-

---

[1]) Le papier reçu de M. de la Rue avait même un grand défaut. Presque partout on y remarquait de très petits trous, et il était difficile de trouver, dans une feuille entière, une partie saine ayant l'étendue nécessaire pour mes dialyseurs. Souvent leur présence était constatée seulement lorsque le liquide arrivait sur le dialyseur, — mais alors, du moins, elle ne m'échappait jamais, car je dialysais dans des vases de verre.

firmer ma prévision. Ils ont eu affaire à une solution albumineuse alcaline, laquelle ne se coagule pas à l'ébullition et n'est aussi que faiblement précipitée par l'alcool lorsqu'elle renferme peu de sels. C'est ce dont M. Schmidt lui-même a donné précédemment la preuve détaillée, pour la solution alcaline de paraglobuline [1]. Mais, — m'objecte-t-on, — les deux auteurs rapportent qu'ils ont aussi ajouté de l'acide, et que la solution ainsi acidulée ne se coagulait pas non plus par la chaleur. Effectivement, ils le rapportent, mais ils mentionnent en même temps que la solution présentait après le mélange une réaction légèrement acide. *Or, de même que les solutions des albuminates alcalins ne se coagulent pas par la chaleur lorsqu'elles sont pauvres en sels, de même les solutions d'albumine acide, pauvres en sels, ne se coagulent pas non plus.* Si MM. Aronstein et Schmidt avaient employé, non pas l'acide acétique ordinaire du commerce, mais de l'acide acétique normal dilué au 10ième ou au 100ième, et si avec cet acide ils avaient neutralisé leurs solutions albumineuses obtenues par dialyse, ils ne seraient pas tombés dans l'erreur de croire que l'albumine du sérum et de l'œuf est une espèce albumineuse soluble dans l'eau et ne se coagulant pas par l'ébullition. C'est ce que montrent encore mieux les expériences suivantes.

Etant donnés les produits dialysés du blanc d'œuf de poule (A et B), du sérum de sang de cheval (C) et du sérum de sang de vache (D et C), on en prend chaque fois 20 c.c., qu'on mêle avec différentes quantités d'une solution potassique normale diluée au 100ième et renfermant par conséquent 0,00047 gr. de potasse par centimètre cube:

---

[1]) Si MM. Aronstein et Schmidt avaient soumis à un courant d'acide carbonique la solution albumineuse restée limpide après avoir été chauffée à 100°, ils auraient vu que par ce moyen l'albumine en est précipitée, tout comme d'une solution de paraglobuline, et qu'elle est précipitée à l'état coagulé, ainsi que cela a lieu également, suivant une observation antérieure de M. Brücke, pour une solution de paraglobuline qui a été bouillie. Il est singulier que ce fait ait échappé à M. Schmidt, qui pourtant avait lui-même reconnu la parfaite exactitude de l'observation de M. Brücke.

	le trouble apparaît en chauffant à :					l'addition de 10 volumes d'alcool produit :				
	Blanc d'œuf.		Sérum du sang.			Blanc d'œuf,		Sérum du sang.		
	A.	B.	C.	D.	E.	A.	B.	C.	D.	E.
Solution albumineuse pure de tout mélange.	45°	56°	40°	47°	58°	dans toutes un précipité.				
A 20 c.c. on ajoute sol. pot. norm. diluée au 100ième :										
1 c.c.	47°	—	—	—	—	id.	—	—	—	—
2 "	52°	58°	50°	56°	65°	id.	id.	id.	id.	id.
3 "	56°	—	—	—	—	id.	—	—	—	—
4 "	60°	60°	60°	65°	75°	id.	id.	id.	id.	id.
5 "	limpide á l'ébull.	—	limpide à l'ébull.		—	plus de précip.	—	plus de précip.	plus de précip.	—
6 "	—	63°	limpide à l'ébull.	—	90°	—	id.	—	—	id.
8 "	—	69°	—	—	limpide à l'ébull.	—	id.	—	—	id.
10 "	—	limpide à l'ébull.	—	—	—	—	plus de précip.	—	—	plus de précip.

Les solutions d'albumine d'œuf de poule n'avaient donc besoin, sur 20 c.c., que de 0,002 et 0,004 gr. de potasse pour ne plus être coagulées par l'ébullition. Aux trois sortes de sérum sanguin il n'en fallait que 0,0015 et 0,002 gr., et guère davantage pour ne plus être précipitées par l'alcool. La solution albumineuse A contenait 2,5 % de matière solide, B n'a pas été déterminée, C contenait également 2,5 %, D 2,29 %, E n'a pas été déterminée. Ces différentes solutions n'avaient pas été dialysées toutes pendant le même temps, — comme le prouve suffisamment la diversité des températures auxquelles se troublèrent les liquides non mélangés, — et par conséquent elles n'étaient pas toutes également pauvres en sels. Lorsque le liquide ne reçoit pas plus de potasse qu'il n'en faut pour le maintenir limpide à l'ébullition, l'acide carbonique, agissant avant que le liquide soit chauffé, ne détermine pas de précipité. Avec plus de potasse, l'acide carbonique, avant toute application de chaleur, occasionne déjà un précipité, lequel est soluble dans Cl Na. Dès qu'on fait bouillir le liquide, le précipité produit par CO_2 est insoluble dans Cl Na.

MM. Aronstein et Schmidt ont dialysé de très petites quantités d'albumine avec de l'eau distillée, et ont ainsi obtenu rapidement des liquides pauvres en sels. La teneur en alcali était encore assez grande pour maintenir l'albumine en solution à la température de l'ébullition. Plus tard, ils virent de nouveau le liquide se troubler à l'ébullition. Ils attribuèrent cette circonstance à la formation de sels ammoniacaux, mais il est probable qu'elle doit être mise sur le compte de la décroissance graduelle de la quantité d'alcali.

Le fait qu'ils n'obtinrent pas non plus de coagulation par la chaleur après avoir ajouté de l'acide, a été attribué ci-dessus à ce qu'ils ont employé trop d'acide. Les résultats suivants montrent quelle petite quantité d'acide est suffisante pour maintenir en solution, à la température de l'ébullition, l'albumine de liquides pauvres en sels.

	Albumine d'œuf B.		Albumine de sérum E.
Sans mélange	56°		58°
A 20 c.c. on ajoute ac. acétique normal dilué au 10ième :			
1 c.c.	56°		58°
2 „	56°		70°
3 „	75°	à cette tempér. seulement un leger trouble	80°
4 „	80°		limpide à l'ébullition
5 „	100°		—
6 „	100°		—
7 „	limpide à l'ébullition		—

Avec l'albumine d'œuf et l'albumine de sérum, il ne fallait donc respectivement que $\frac{7}{10}$ et $\frac{4}{10}$ c.c. d'acide acétique normal, par 20 c.c. de liquide, pour empêcher la coagulation. Si l'on se rappelle maintenant que l'acide acétique ordinaire du commerce est 3 à 4 fois plus fort que l'acide acétique normal, on voit aisément que lorsqu'on opère, comme MM. Aronstein et Schmidt, sur de petites quantités de matière, une seule goutte d'acide ordinaire est déjà plus que suffisante pour transformer, dans les solutions albumineuses pauvres en sels, l'albumine en albumine acide, et

et de cette manière on s'explique que, même dans les solutions acidulées, les deux auteurs précités n'ont pas vu apparaître de coagulation à la chaleur de l'ébullition.

La proportion d'albumine, contenue dans les liquides, a naturellement de l'influence sur ces phénomènes. A mesure que la solution albumineuse est moins concentrée, la même quantité d'alcali ou d'acide exercera une action plus grande.

Lorsqu'il y a des sels dans la solution, l'influence de quantités si minimes d'acide ou d'alcali ne se manifeste plus aussi clairement; pour l'acide, parce que les solutions d'albumine acide, au moins à la chaleur de l'ébullition, se troublent avec des solutions salines même étendues; pour l'alcali, parce que les sels abaissent considérablement la température à laquelle l'albumine se coagule dans les solutions alcalines, et cela d'autant plus que la proportion de sel est plus petite. A 20 c.c. de l'albumine B, qui se trouble à 56°, on ajoute 10 c.c. de solution potassique normale diluée au 100ième. Le liquide ne se coagule alors plus par la chaleur. Mais si on le mêle avec Cl Na, la coagulation se produit aux températures suivantes:

Cl Na en 100 parties.	Température à laquelle le liquide se trouble.
0,005	62°
0,05	65
0,1	68
1	73
2	79
4	78
8	79
16	78
32	72

L'alcool ne donne lieu à aucun trouble lorsque la solution contient, avec une faible proportion de sel, une quantité suffisante d'alcali. Cette quantité est d'ailleurs très petite, comme M. Schmidt lui-même l'a déjà montré à l'occasion de sa méthode de préparation de la paraglobuline. Il dissout la paraglobuline précipitée

dans de l'alcali très étendu, et la précipite de nouveau par l'alcool ; mais il recommande spécialement d'employer l'alcali à un état de grande dilution et de ne l'ajouter qu'avec beaucoup de précaution, *parce qu'autrement la paraglobuline n'est plus précipitée du tout par l'alcool.*

L'action de l'éther dépend non-seulement du degré de concentration de la solution albumineuse, mais aussi de la proportion d'alcali et de sel qu'elle renferme. Les deux espèces d'albumine sont précipitées par l'éther lorsque la proportion d'alcali et de sel reste au-dessous d'un certain minimum. A l'état naturel, l'albumine d'œuf contient beaucoup moins d'alcali que le sérum du sang. C'est pour cela que la première est précipitée par l'éther, tandis que la seconde ne l'est pas.

La conclusion finale de mes recherches est donc que par la dialyse on ne peut obtenir, pas plus avec le papier-parchemin anglais qu'avec le papier allemand, de l'albumine entièrement privée de sels, et que la divergence entre la première communication de Graham et les résultats trouvés par les expérimentateurs suivants a été attribuée à tort, par MM. Aronstein et Schmidt à la diversité du papier-parchemin employé. Sans aucun doute, ces deux savants ont incinéré des quantités trop petites de leurs solutions albumineuses.

Par la dialyse on peut toutefois obtenir, comme nous l'avons vu, une combinaison albumineuse soluble dans l'eau, décomposable à basse température et laissant environ 1,5 pour cent de cendres (acide phosphorique et chaux, peut-être aussi magnésie). Outre la paraglobuline précipitable par l'acide carbonique, le blanc d'œuf et le sérum du sang contiennent d'ailleurs encore une autre matière albumineuse, qui peut être précipitée de sa solution alcaline par de l'eau chargée d'oxyde de zinc. Depuis assez longtemps déjà je suis occupé à étudier la nature de cette matière et la raison de sa solubilité dans le sérum sanguin. J'ai toutefois dû interrompre temporairement ces recherches, à cause de la chaleur de l'été, qui y mettait obstacle. L'automne prochain, j'espère pouvoir achever mon travail et en publier les résultats.

2°. Les albuminates alcalins diffèrent suivant le degré de concentration de l'alcali. La paraglobuline est identique avec l'albuminate obtenu par l'action d'un alcali faible.

J'étais déjà arrivé à cette conclusion dans ma communication précédente. L'action dissolvante que l'oxygène exerce sur la paraglobuline précipitée par l'acide carbonique avait été considérée par M. Kühne comme un caractère spécifique de cette matière. Je vis que la paraglobuline, séparée du sérum sanguin par l'acide carbonique, n'était pas seulement dissoute par l'oxygène, mais aussi par l'hydrogène, et j'en inférai que ces deux gaz se bornent à chasser l'acide carbonique, et que la paraglobuline se dissout dans l'alcali adhérent. C'est ainsi que j'expliquai le fait que la solubilité de la paraglobuline dans O et H décroît de plus en plus à mesure que la matière a été lavée plus longtemps. Je vis que l'albuminate alcalin de Lieberkühn, après précipitation par l'acide carbonique, n'est pas non plus entièrement insoluble dans O et H, et qu'il y devient même tout aussi soluble que la paraglobuline, lorsqu'on ajoute à la solution, avant de la précipiter par CO_2, une petite quantité de phosphate de soude. Moyennant cette addition, l'albumine de l'albuminate alcalin artificiel, après avoir été précipitée par l'acide carbonique, est dissoute non-seulement par O et H, mais aussi par Cl Na, dans lequel, sans cela, elle est en majeure partie insoluble.

J'en vins donc à ce résultat, qu'entre l'albuminate alcalin, la paraglobuline et les autres matières rapportées par moi à ce groupe, il n'existe pas une différence aussi tranchée qu'on l'admet généralement aujourd'hui. Il y a seulement, disais-je, une différence *quantitative* par rapport à la solubilité dans les solutions salines neutres.

L'assertion de M. Schmidt, que la paraglobuline serait de l'albumine exempte de matières minérales, manquait pour moi de preuves suffisantes. En premier lieu, en effet, M. Schmidt n'a incinéré que 0,3 gr. de paraglobuline. Or, de l'examen d'une aussi

petite quantité de matière, il est impossible de rien conclure quant à l'absence d'éléments minéraux; car M. Schmidt lui-même dit que 0,7 gr. de paraglobuline n'exigent que 0,002 gr. de soude pour leur dissolution, de sorte que 0,001 gr. suffirait pour dissoudre 0,3 gr. de paraglobuline. Mais, en outre, M. Schmidt n'a pas montré que les 0,3 gr. de paraglobuline lavée étaient encore solubles dans l'oxygène, et c'est là le fond de la question.

Par contre, je fus grandement confirmé dans ma manière de voir par l'observation de M. Schmidt, que la paraglobuline précipitée par l'acide acétique n'est pas dissoute par l'oxygène, — observation qui, nous l'avons vu, lui parut inexplicable. Mais ce qui me sembla surtout apporter un argument nouveau et important en faveur de mon opinion, ce fut le fait, découvert par M. Schmidt, que la paraglobuline épuisée par les lavages n'est pas soluble dans H, mais bien dans CO_2.

Jusqu'ici on n'avait pas eu l'occasion de préparer de l'albuminate alcalin artificiel avec une solution assez peu concentrée pour que sa teneur en alcali se rapproche de celle des solutions albumineuses naturelles. On ne pouvait prendre pour point de départ la paraglobuline précipitée, parce que celle-ci précisément était regardée comme une matière albuminoïde spécifique, et quant à l'albumine du sérum, obtenue, après précipitation de la paraglobuline, en évaporant le liquide à 40°, elle a toujours perdu un peu de sa solubilité. MM. Lehmann et Kühne [1]) avaient fait voir, il est vrai, que par l'addition d'alcali il se forme aussi de l'albuminate alcalin dans les *solutions* d'albumine; mais, en premier lieu, la quantité d'albuminate qui prend naissance dans ces conditions est petite, et, en second lieu, cette production exige une quantité relativement considérable d'alcali, au moins quand on ne chauffe pas. Lorsque, aux solutions ci-dessus décrites de la combinaison albumineuse décomposable à basse température, on ajoutait assez d'alcali pour que le liquide ne se coagulât plus à l'ébullition, il ne se formait pourtant pas d'albuminate alcalin à la température ordinaire, car

---

[1]) *Centralblatt f. d. med. Wissensch.*, 1864, p. 529.

ni l'acide carbonique, ni la solution concentrée de Cl Na ne faisaient naître de précipité dans les liquides non chauffés, tandis que, après application de la chaleur, on obtenait par chacun de ces deux agents un précipité abondant [1]).

La combinaison albumineuse décomposable à basse température, que j'ai retirée du blanc d'œuf et du sérum sanguin, m'a mis en état d'exposer de l'albumine, tant solide que non coagulée, à l'action de solutions alcalines faibles, *et il n'y a plus à douter maintenant de l'identité de l'albuminate alcalin et de la paraglobuline.*

On prend une solution albumineuse qui se trouble à 41°, on en précipite une partie de l'albumine en chauffant à 45°, on filtre à la même température dans un appareil à couver, et on soumet le précipité à un seul lavage à l'eau. La matière ainsi obtenue étant mise en suspension dans 250 c.c. d'eau, l'analyse montre que le liquide contient 0,568 pour cent d'albumine.

A 100 c.c. de ce liquide on ajoute peu à peu de la potasse normale diluée au 10ième. Lorsqu'on en a ajouté 2 c.c. la plus grande partie de l'albumine est déjà dissoute. On ajoute encore 2 c.c. Il reste un léger trouble, raison pour laquelle on filtre la solution. La réaction est alcaline. L'acide carbonique donne lieu à un précipité, insoluble dans un excès de l'acide. Par une solution de Cl Na à 0,5 % ce précipité est immédiatement dissous, tout comme la paraglobuline.

Lorsqu'on fait bouillir la solution primitive, il ne se produit pas de coagulation. L'acide carbonique donne alors naissance à un précipité, qui est insoluble dans Cl Na.

L'alcool et l'éther ne déterminent pas de précipité.

L'albumine en question est aussi soluble en entier dans Cl Na, abstraction faite d'un léger trouble, qui persiste ici tout comme lorsqu'on se sert d'alcali. Par l'ébullition le liquide se coagule.

Si l'on ajoute trop peu d'alcali pour dissoudre toute l'albumine, et qu'alors on fasse passer de l'acide carbonique, le liquide trouble s'éclaircit également. Enfin si l'on ajoute tout juste autant d'alcali

[1]) Si l'action avait été continuée plus longtemps, il se serait probablement formé, même à froid, un peu d'albuminate alcalin.

qu'il en faut, ou si l'on filtre le liquide précédent, de manière à avoir une solution limpide, l'acide carbonique occasionne d'abord un trouble, qui disparaît de nouveau sous l'influence continuée du courant d'acide carbonique.

Si l'on met l'albumine en suspension dans l'eau, elle est dissoute par l'acide carbonique, et de cette solution aqueuse l'albumine se précipite de nouveau lorsque l'acide carbonique se dégage, tout juste comme cela arrive pour la solution dans l'acide carbonique de la paraglobuline épuisée par les lavages.

La solubilité de la paraglobuline dans O n'est donc pas une propriété qui appartient à la paraglobuline elle-même, mais elle dépend de la présence de matières étrangères, ainsi que je l'avais déjà rendu probable antérieurement. La seule différence entre mes vues d'alors et celles d'aujourd'hui est que, — me fondant sur l'insolubilité du précipité fourni par l'albuminate alcalin de Lieberkühn sous l'action de l'acide carbonique, et sur la solubilité de ce même précipité après l'addition d'une petite quantité de phosphate de soude, — j'avais autrefois attribué cette solubilité au phosphate de soude, tandis que maintenant j'ai reconnu que l'alcali adhérent suffit, à lui seul, pour expliquer la solubilité dans O et dans H. En outre, j'ai appris à connaître la cause de la différence de solubilité, dans les solutions salines neutres, qui existe entre l'albuminate alcalin de Lieberkühn et la paraglobuline. Pour préparer avec une solution albumineuse et de l'alcali la gelée de Lieberkühn, on doit employer de l'alcali concentré. Les solutions alcalines concentrées font déjà passer à la température ordinaire l'albumine à l'état coagulé, tandis qu'avec une faible teneur en alcali il faut pour cela une température plus élevée.

La paraglobuline laisse d'ailleurs bien dûment, tant qu'elle est soluble dans O et H, une certaine quantité de cendres, et ces cendres communiquent à l'eau une réaction alcaline. Lorsqu'elle a été épuisée par des lavages prolongés, — ce qui réussit tantôt mieux, tantôt moins bien, comme le savent tous ceux qui ont répété eux-mêmes ces expériences, — et surtout lorsqu'elle a été

précipitée par l'acide acétique, elle n'est, il est vrai, pas encore entièrement débarrassée de matières minérales, mais pourtant elle ne laisse plus que des traces de cendres, et ces cendres ne communiquent pas de réaction alcaline à l'eau. Mais alors aussi, la paraglobuline n'est plus soluble dans O et H, tandis qu'elle se dissout au contraire dans CO_2 [1]).

Au sujet de l'action fibrinoplastique de l'albuminate alcalin soluble préparé selon la méthode décrite, je n'ai pas encore fait d'expériences. Quand même on trouverait qu'il ne possède pas cette action, je ne verrais là aucune raison d'admettre une différence entre la paraglobuline et cet albuminate alcalin. Tout ce que nous savons du phénomène de la formation de la fibrine, c'est qu'il exige la présence d'un ferment. La conjecture de M. Brücke est devenue entre les mains de M. Schmidt une vérité démontrée, et je regarde la séparation de ce ferment, opérée par M. Schmidt, comme une découverte des plus importantes pour la doctrine de la fibrinogénèse. Mais, quant à la question de savoir si par l'addition de paraglobuline ou d'albuminate alcalin la quantité de fibrine augmente ou non, elle me paraît avoir moins d'importance; car, si je ne conteste pas à M. Schmidt que la proportion de fibrine des liquides dits fibrinogènes augmente quand on ajoute de la paraglobuline, il n'en résulte pas encore, à mon avis, que cette paraglobuline joue le rôle de matière fibrinoplastique, au sens de M. Schmidt, en s'unissant à la matière fibrinogène pour former de la fibrine.

La solubilité dans ClNa, tant de la paraglobuline précipitée que de l'albumine soluble déposée à 45°, diminue par le contact avec les acides et même avec l'eau; finalement, il reste de l'al-

---

[1]) 3,059 gr. de paraglobuline, précipitée du sérum sanguin par l'acide carbonique et séchée à 120°, ont donné 0,011 gr., ou 0,3 pour cent, de cendres, lesquelles communiquaient à l'eau une réaction distinctement alcaline.

3,065 gr. de paraglobuline, précipitée du même sérum sanguin par l'acide acétique et séchée à 120°, ont donné 0,005 gr., ou 0,15 pour cent, de cendres, lesquelles ne communiquaient pas de réaction alcaline à l'eau.

bumine insoluble. Cela arrive plus vite avec l'albumine d'œuf qu'avec l'albumine de sérum.

Le précipité, qui dans la dialyse de l'albumine d'œuf de la p. 22 s'était déposé sur le dialyseur, fournit par un lavage prolongé à l'eau une quantité assez notable d'albumine insoluble. Avant le lavage, il se dissolvait pourtant dans 0,5 % Cl Na, et cette solution ne laissait déposer partiellement la matière que lorsque la saturation avec Cl Na arrivait à 32 %. Après que le précipité déposé sur le dialyseur eut été conservé quelques jours sous l'eau, sa solubilité se montra considérablement réduite. Il ne se dissolvait plus dans 1 % Cl Na, et semblait même au premier abord ne pas être attaqué par 4 % Cl Na; au bout de 24 heures, toutefois, il était dissous dans ce dernier liquide.

La chaleur accélère cette action. Après que la solution d'albumine d'œuf dialysée, qui se troublait à 30°, eut été chauffée quelques instants à 45°, le liquide trouble s'éclaircit de nouveau pour une proportion de Cl Na de 1 %, et il resta limpide même étant saturé de Cl Na. Après que la chaleur de 45° eut été maintenue pendant une heure, l'albumine précipitée ne fut plus redissoute par une proportion de Cl Na s'élevant à 1 %, mais il fallut pour cela 4 % Cl Na. En outre, le liquide limpide fut maintenant précipité par l'addition de Cl Na concentré.

L'albumine du sérum sanguin donne lieu d'observer les mêmes phénomènes, bien qu'ils ne soient pas tout à fait aussi prononcés que pour l'albumine de l'œuf. Le dépôt (paraglobuline) formé sur le dialyseur, sous l'influence de la diffusion, se dissout à l'aide d'une proportion de 0,5 % Cl Na. Après qu'il a été conservé quelques jours sous l'eau, la mise en solution exige une proportion de Cl Na s'élevant à 1 %. Le précipité ne devient toutefois pas entièrement insoluble, comme cela est le cas pour celui de l'albumine d'œuf. Sous l'influence de la chaleur, par contre, les phénomènes sont les mêmes pour les deux espèces d'albumine. Du sérum dialysé, dans lequel un trouble se manifeste à 41°, est chauffé à 45°. Avant l'action de la chaleur, la saturation par Cl Na ne produit pas de précipité dans le liquide. Immédiatement après

l'application de la chaleur, le liquide trouble redevient limpide en présence de 0,1—16 % Cl Na; saturé de Cl Na, il donne toutefois un précipité. Si, après avoir chauffé, on attend jusqu'au lendemain, le liquide reste trouble même quand la proportion de Cl Na ajouté s'élève à 4 %.

La myosine de Kühne, — qui s'obtient à l'état dissous en faisant agir sur les muscles, préalablement épuisés par l'eau, des dissolutions de Cl Na d'une concentration moyenne, mais qui est de nouveau précipitée de cette solution lorsqu'on l'étend d'eau ou qu'on la sature de Cl Na, — n'est autre chose que de l'albumine ainsi devenue moins soluble par son contact prolongé avec l'eau, albumine qui a pris naissance aux dépens de la combinaison albuminoïde propre du protoplasma.

La fibrine est une albumine du même genre, qui, sous l'influence d'un ferment, a été amenée, dans des liquides animaux alcalins, à un état plus ou moins insoluble.

Lorsqu'une pareille albumine est devenue insoluble dans Cl Na de tout degré de concentration, elle se dissout, au moins à l'état de grande division, dans l'eau, si l'on fait traverser celle-ci par un courant abondant d'acide carbonique.

Relativement à la nature de la modification sur laquelle repose cette décroissance successive de la solubilité, je ne puis donner aucun éclaircissement. Les recherches de M. Mulder nous ont appris que les alcalis enlèvent aux matières albuminoïdes une partie de leur azote, et M. Nasse a confirmé les vues de M. Mulder au sujet de la diversité de l'état de combinaison de l'azote dans les matières albuminoïdes. Par rapport à cet azote uni d'une manière moins intime, y aurait-il encore des différences secondaires? Une partie de cet azote serait-il enlevé sous l'une ou l'autre forme aux matières albuminoïdes par les alcalis ou les acides très faibles, ou même par l'eau, et la différence de solubilité devrait-elle s'expliquer de cette façon?

3°. Les albumines acides diffèrent suivant le degré de concentration de l'acide. Etude de l'action des acides carbonique et acétique.

De même que pour les alcalis, on constate pour les acides que leur degré de concentration, — conjointement, bien entendu, avec celui de la solution albumineuse, — a de l'influence sur les propriétés de la matière albuminoïde. Tout comme il y a une grande variété d'albuminates alcalins, il y a aussi une grande variété d'albumines acides. Dans l'organisme même, il ne peut être question que de l'action des alcalis faibles et des acides faibles. Celle-ci a donc naturellement, pour la connaissance des combinaisons albumineuses naturelles, le plus d'importance. Comme je devais me limiter, je m'en suis tenu provisoirement à l'étude de l'influence des acides carbonique et acétique.

Lorsqu'on fait agir de l'acide carbonique sur l'albumine précipitée à basse température, ou sur la paraglobuline bien lavée, — que nous savons maintenant être la même chose, — on obtient, si la quantité d'albumine n'est pas trop grande, une solution limpide. En tout cas, de l'albumine est dissoute, et en filtrant le liquide au sein d'une atmosphère de gaz carbonique, on réussit à avoir une solution limpide d'albumine dans de l'eau chargée d'acide carbonique. Si on laisse le liquide exposé à l'air libre, l'acide carbonique se dégage et l'albumine se dépose. Cette albumine précipitée est maintenant soluble en entier dans Cl Na, mais si l'on prolonge beaucoup l'action de l'acide carbonique, la solubilité dans Cl Na diminue peu à peu.

Lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique à travers des dissolutions aqueuses d'albuminates alcalins, — albuminates naturels ou préparés avec de l'alcali faible, qui restent limpides à 100°, — le liquide se trouble à une température beaucoup plus basse, de 45° à 55° suivant mes observations, et à mesure que l'acide carbonique se dégage, la température à laquelle le trouble apparaît s'élève de nouveau.

L'acide acétique se comporte comme l'acide carbonique. L'action prolongée d'une dissolution étendue ou l'action plus courte d'un a cide plus concentré exercent sur la solution albumineuse une

influence de même nature, et cette influence diffère, toutes choses égales d'ailleurs, suivant le degré de concentration.

J'aurais volontiers employé, ici également, de l'albumine d'œuf ou de sérum précipitée à 45°; mais, lorsqu'il me restait quelque loisir pour mes recherches, je n'avais pas toujours sous la main la matière nécessaire, et la préparation des quantités relativement considérables dont j'avais besoin demande beaucoup de temps.

Je me suis en conséquence servi du sérum de vache dialysé et de l'albumine d'œuf dialysée de la page 22, dont le premier contenait environ 1%, la seconde environ 7% d'albumine. Pour avoir une proportion d'albumine égale dans les deux cas, la solution d'albumine d'œuf fut étendue, comme précédemment, jusqu'à sept fois son volume. A 50 c.c. de ces solutions albumineuses on ajouta les quantités ci-dessus indiquées d'acide acétique, puis on procéda sans retard à l'examen.

J'étudiai aussi l'albumine d'œuf B et le sérum sanguin E de la page 31.

Dans les premières expériences j'ai fait usage de l'acide acétique ordinaire du laboratoire, dont le degré de concentration surpassait environ trois fois celui de l'acide normal; dans les dernières, j'ai employé de l'acide acétique normal, dont les quantités inscrites au tableau suivant étaient ajoutées à 20 c.c. de la solution albumineuse.

Ces différentes albumines acides ont ensuite été mêlées avec des quantités égales de solutions de Cl Na à différents degrés de richesse, puis on a déterminé la solubilité de l'albumine dans ces liqueurs à des températures diverses.

Albumine d'œuf de la page 22.

Proportion de Cl Na en 100 parties du mélange.

Quantité d'acide acétique sur 50 c.c.	0	0,1	1	4	8	16	32
	Température à laquelle le mélange se trouble.						
Sans acide.	38°	54°	58°	58°	62°	68°	62°
Avec 1 goutte	66°	66°	60°	60°	60°	60°	53°
" 2 gouttes	74°	75°	70°	60°	60°	56°	56°
" 4 "	80°	75°	68°	52°	45°	40°	temp. ord.
" 5 "	85°	75°	66°	50°	44°	38°	id.
" 10 "	limpide à l'ébull.	85°	66°	50°	temp. ord.	temp. ord.	id.

Albumine de sérum de la page 22.

Proportion de Cl Na en 100 parties du mélange.

Quantité d'acide acétique sur 50 c.c.	0	0,1	1	4	8	16	32
	Température à laquelle le mélange se trouble.						
Sans acide	40°	—	60°	68°	—	75°	72°
Avec 1 goutte	56°	62°	65°	68°	72°	68°	55°
" 5 gouttes	limpide à l'ébull.	limpide à l'ébull.	70°	55°	45°	35°	temp. ord.
" 10 "	id.	id.	85°	55°	40°	temp. ord.	id.

Albumine d'œuf B.

Proportion de Cl Na en 100 parties du mélange.

Quantité d'ac. acét. norm. dilué au 10ième sur 50 c.c.	0	0,005	0,05	0,1	1	2	4	8	16	32
	Température à laquelle le mélange se trouble.									
Sans acide	56°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Avec 1 c.c.	id.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 3 "	75°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 4 "	80°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 7 "	limpide à l'ébull.	82°	80°	80°	75°	67°	56°	46°	42°	temp. ord.

Albumine de sérum E.

Proportion de Cl Na en 100 parties du mélange.

Quantité d'ac. acét. norm. dilué au 10ième sur 20 c.c.	0	0,1	1	2	4	8	16	32
	Température à laquelle le mélange se trouble.							
Sans acide	56°	—	—	—	—	—	—	—
Avec 1 c.c.	54°	56°	68°	72°	—	72°	75°	temp. ord.
" 3 "	80°	68°	65°	65°	63°	—	65°	id.
" 4 "	limpide à l'ébull.	76°	65°	65°	—	58°	58°	id.
" 5 "	id.	76°	65°	64°	—	—	56°	id.
" 10 " [1])	id.	—	65°	64°	51°	35°	temp. ord.	id.
" 40 "	id.	—	65°	62°	40°	temp. ord.	id.	id.

[1]) Là où la quantité ajoutée d'acide acétique dépasse 10 c.c., on n'a pas employé de l'acide normal dilué au 10ième, mais une quantité 10 fois plus petite d'acide acétique normal.

Pour effectuer la détermination, une certaine quantité de la solution albumineuse primitive, ordinairement 5 c.c., était mêlée avec une quantité égale d'une solution de Cl Na, qui avait naturellement une richesse double de celle indiquée pour le mélange en question. Le tube-éprouvette, qui contenait le mélange, était alors plongé dans un bain-marie qu'on chauffait lentement. La température indiquée est celle du bain-marie. De même que dans les déterminations antérieures, les chiffres expriment donc seulement d'une manière approximative la température nécessaire à l'apparition du trouble. Il en ressort toutefois clairement qu'en général la température à laquelle l'albumine est précipitée baisse considérablement par l'addition de Cl Na, et cela d'autant plus, pour la même proportion de Cl Na, que la quantité d'acide est plus grande.

La même chose s'observe lorsque le liquide acidulé est bouilli. Le sérum de la page 22, additionné de 5 gouttes (I) et de 10 gouttes (II) d'acide acétique, fut porté à l'ébullition, après quoi on détermina la proportion de Cl Na qui était maintenant nécessaire, soit immédiatement après le mélange (*a*), soit 24 heures plus tard (*b*).

Proportion de Cl Na en 100 parties de la solution albumineuse.	I.		II.	
	a	*b*	*a*	*b*
1	limpide	limpide	limpide	limpide
2	id.	id.	id.	id.
4	id.	trouble	id.	trouble
8	trouble	id.	trouble	id.

Avant l'ébullition, le liquide, avec une proportion de Cl Na montant à 8 %, devenait trouble seulement à 40°—45°; maintenant il le devient à la température ordinaire, et après un intervalle de 24 heures, on voit déjà se former, avec 4 % de Cl Na, un précipité à la température ordinaire, tandis que le liquide non bouilli préalablement demande pour cela une température de 55°.

Il y a donc une multitude d'albumines acides, qui sont précipitées de leurs solutions par des solutions de Cl Na d'autant moins riches, que la quantité d'acide est plus grande, ou que la température à laquelle a agi une même quantité d'acide

est plus élevée. L'albumine des liquides chauffés, à l'exception du mélange qui devenait trouble à 35°, avait toujours perdu sa solubilité, tandis que l'albumine des liquides non chauffés, lorsqu'elle était précipitée par Cl Na à la température ordinaire, se trouvait sous la forme soluble [1]).

Même à la température ordinaire, l'albumine devient graduellement moins soluble et finit par passer à l'état complétement insoluble, ainsi que nous l'avons déjà vu pour l'albuminate alcalin. Pas plus en ce qui concerne les acides qu'en ce qui regarde les alcalis, je ne puis dire la raison pour laquelle ils rendent peu à peu l'albumine insoluble. Il n'y a plus guère à douter, toutefois, que les uns et les autres enlèvent quelque chose à l'albumine, tant à celle du blanc d'œuf qu'à celle du sérum sanguin. La question que j'ai posée à la fin du chapitre traitant des albuminates se représente naturellement ici.

L'étude que j'ai faite pour l'acide acétique devra être répétée pour les autres acides, et il est à présumer qu'avec des acides plus puissants l'effet sera encore plus prononcé.

---

[1]) C'est là la raison pour laquelle M. Eichwald a pu séparer du sérum sanguin, en le mêlant avec de l'acide acétique et du sel marin, de l'albumine soluble (voir p. 9), qu'il a considérée comme de l'albumine propre au sérum, mais qui n'est autre chose que de l'albumine naturellement soluble, telle qu'on peut par ce moyen la retirer de toute combinaison, au moins lorsque l'albumine n'a pas été coagulée dans l'acte de cette combinaison.

SUR LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE

DE L'ALBUMINE DANS LES LIQUIDES ANIMAUX,

PAR

A. HEYNSIUS.

Pour la recherche de l'albumine dans les liquides animaux, notamment dans l'urine, j'ai conseillé, en 1870, d'ajouter de l'acide acétique au liquide jusqu'à ce qu'il accuse une réaction franchement acide, d'y mêler ensuite quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de chlorure de sodium, et enfin de faire bouillir. Cette méthode n'est pas nouvelle. Depuis longtemps nous savions que les matières albuminoïdes, mises en solution au moyen des acides, sont précipitées par les sels alcalins neutres. Aussi n'ai-je pas donné ce procédé pour nouveau, mais je l'ai recommandé comme *le meilleur et le plus sûr*, celui qui dans la *pratique* mérite la préférence sur les autres, en particulier sur la méthode ordinaire avec l'acide nitrique.

L'emploi de l'acide nitrique est dangereux pour deux raisons: 1° parce qu'on peut obtenir une réaction de nature à faire croire à la *présence* de l'albumine alors qu'il n'y en a *pas*, et 2° parce qu'on peut obtenir une réaction tendant à faire admettre l'*absence* de l'albumine, alors que celle-ci existe *réellement*.

Lorsqu'on traite par l'acide nitrique un liquide dans lequel se trouvent des acides insolubles, comme par exemple l'acide urique dans

l'urine, cet acide insoluble peut être précipité et conduire ainsi mal à propos à conclure la présence de l'albumine. *Quelquefois*, dans le cas d'une forte proportion d'acide urique, celui-ci se précipite immédiatement après l'addition de l'acide; *souvent* aussi, dans le cas d'une proportion moindre, l'acide urique ne se dépose qu'au bout de quelque temps, lorsque après ébullition on laisse refroidir le liquide. Telle est la cause du danger mentionné sous le n°. 1.

D'un autre côté, en employant l'acide nitrique pour déceler la présence de l'albumine, celle-ci peut rester inaperçue dans un liquide qui pourtant en contient réellement: danger signalé sous le n°. 2. C'est ce qui résulte clairement des faits rapportés dans le Mémoire précédent, p.23, au sujet de l'action de l'acide nitrique sur l'albumine. Lorsqu'on verse de l'acide nitrique dans une solution albumineuse pauvre en sels, on voit successivement un précipité se former, disparaître, se reproduire et enfin disparaître de nouveau, à mesure qu'on ajoute plus d'acide nitrique. La première disparition ne constitue pas une difficulté, mais la seconde rend la *méthode impropre à la recherche de petites quantités d'albumine.* Comment sait-on, en effet, qu'il n'a pas été employé trop d'acide nitrique? La quantité nécessaire dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de la proportion d'albumine, et celle-ci, on ne la connaît pas.

Or, comme les autres réactifs de l'albumine (réactif de Millon, acide acétique et prussiate jaune de potasse, etc.) ne trouvent pas non plus d'application générale pour l'urine et les liquides analogues, à cause des sels et des autres éléments qui s'y rencontrent, j'ai recommandé pour la pratique la méthode fondée sur l'emploi de l'acide acétique et du sel marin. Il arrive bien, ici également, que le liquide devienne trouble après le refroidissement, par l'acide urique déposé; mais jamais je n'ai encore vu ce phénomène se produire immédiatement après l'application de la chaleur, tandis que l'albumine, même en quantité très petite, est précipitée aussitôt sous forme de flocons. On doit seulement avoir soin d'employer le Cl Na en quantité suffisante, et c'est pour cela que j'ai conseillé de prendre une solution saturée de Cl Na, laquelle contient environ 32 % de sel, et d'en ajouter quelques centimètres cubes.

En versant dans la solution albumineuse $\frac{1}{8}$ de son volume d'une pareille solution de Cl Na, le minimum de la proportion de sel nécessaire se trouve déjà dépassé [1]).

Maintenant que, outre l'action de l'acide nitrique concentré sur l'albumine du sérum, nous connaissons aussi la manière dont se comportent les albumines acides faibles, il est facile de rendre complétement compte des phénomènes qu'on observe lorsque l'acide nitrique agit sur des solutions d'albumine de sérum pauvres en sels. Pris à un certain degré de concentration (degré qui varie selon la durée de l'action et la température), l'acide nitrique forme aux dépens de l'albumine une matière insoluble. Au moment où une goutte d'acide tombe dans la solution albumineuse, elle ne s'y répand pas uniformément. A l'endroit où se rassemble la masse principale de la goutte d'acide nitrique, cette matière insoluble commence à se former; mais, comme l'action ne dure que pendant le temps très court qui se passe avant que le mélange soit secoué, cette

---

[1]) Je me suis assuré plusieurs fois que toute l'albumine est effectivement précipitée quand la proportion de Cl Na est suffisante. Voici une de mes expériences:

50 c.c. de l'albumine d'œuf dialysée, qui se troublait à 38°, ayant été additionnés de 2 c.c. d'acide acétique ordinaire, le mélange fut chauffé au bain-marie jusqu'à l'ébulllition. On examina ensuite la solubilité dans le chlorure de sodium, puis le mélange du liquide albuminenx et de Cl Na fut bouilli et on rechercha la présence de l'albumine dans le produit de la filtration.

Cl Na en 100 parties du mélange.	Aspect du mélange à la temp. ord.	Dans le liquide bouilli et filtré.
32	trouble	pas d'albumine
16	id.	id.
8	id.	id.
4	id.	id.
2	id,	une trace d'albumine
1	id.	plus d'albumine
0,5	limpide	—
0,1	id.	—

Pourvu donc que la proportion de Cl Na s'élève à 4%, toute l'albumine est précipitée.

matière se dissout encore dans le liquide, à la manière d'une albumine acide formée par un acide faible, laquelle est soluble dans les acides faibles [1]. Cela n'arrive plus si l'action de la goutte unique dure plus longtemps. Lorsque l'acide est employé en quantité plus grande, le corps insoluble dont il s'agit est formé et précipité réellement, et si la proportion d'acide est encore plus forte, ce corps subit une altération ultérieure et les produits de la décomposition sont redissous.

Pour la détermination quantitative de l'albumine, la méthode par Cl Na et l'acide acétique ne peut être employée. Dans la méthode dite de Scherer, on ajoute au liquide, comme l'on sait, assez d'acide acétique pour que même après l'ébullition il ait encore une réaction faiblement acide. Ordinairement l'albumine se précipite alors sous forme de flocons; on la sépare par la filtration, on la lave et on la pèse. La méthode repose sur le fait que, par ce traitement, il se forme de l'albumine acide, qui est insoluble en présence de la faible proportion d'acide et de sels que contient la solution albumineuse, généralement diluée au préalable. Lorsqu'on a affaire à une solution dialysée, il ne se dépose dans ces conditions, ainsi que nous l'avons vu au Mémoire précédent, pas une trace d'albumine. Il suit déjà de là que, pour des liquides divers, dans lesquels la proportion de sel n'est naturellement pas toujours la même, la méthode ne peut conduire à des résultats exacts. Elle donne en effet, comme l'on sait, des chiffres trop faibles pour la richesse en albumine, parce qu'une partie de ce corps reste dissoute, et cette partie augmente à mesure que, pour une même proportion d'acide, la solution saline est plus concentrée, ou que, pour une même proportion de sel, l'acide est plus fort.

Si l'on ajoute assez d'acide acétique et assez de Cl Na pour qu'il n'y ait plus à tenir compte de la quantité d'alcali, d'acide et de sel contenue dans les solutions albumineuses naturelles, l'inégalité d'action se trouve naturellement prévenue, et même toute

---

[1]) Pour se convaincre qu'à ce moment il s'est réellement formé de l'albumine acide, on n'a qu'à ajouter du Cl Na au liquide limpide. On voit alors apparaître un précipité.

l'albumine est précipitée, du moins tant que la proportion de Cl Na de s'abaisse pas au-dessous du minimum indiqué. Mais il se présente alors une nouvelle difficulté, qui rend la détermination quantitative de l'albumine impossible par cette méthode : à mesure qu'on ajoute plus de sel, l'albumine doit être lavée plus longtemps avec de l'eau, — avec une faible solution de sel par conséquent, — et ce lavage entraîne de nouveau une perte.

De même que M. Liborius [1]), j'ai étudié l'influence de l'acide acétique en présence de différentes proportions de Cl Na, et réciproquement celle d'une même proportion de Cl Na en présence de différentes quantités d'acide acétique ; mais je suis arrivé au même résultat que lui, à savoir, que la méthode doit être rejetée, parce qu'on éprouve toujours de la perte. Je me contenterai donc de communiquer quelque déterminations, qui complètent le travail de M. Liborius.

Du sérum de vache et du blanc d'œuf sont étendus de 10 fois leur volume d'eau. On en prend alors 50 c.c. = 5 c.c. des solutions naturelles, et on y fait coaguler l'albumine par l'ébullition, après avoir ajouté différentes quantités d'acide acétique et d'une solution de Cl Na à 32 %. L'albumine précipitée est lavée à l'eau, jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus la réaction du chlore, puis elle est séchée et pesée.

	BLANC D'ŒUF.			SÉRUM DU SANG.		
	a.	*b.*	donc en moy. sur 100 p.	*a.*	*b.*	donc en moy. sur 100 p.
Par la méthode de Scherer	—	—	—	0,451	0,445	8,96
Avec 1 c.c. d'ac. acét. norm. et 0,3 % Cl Na	0,461	0,452	9,13	—	—	—
" " " " " " " 0,6 " "	0,464	0,465	9,26	0,443	0,449	8,92
" " " " " " " 1,2 " "	—	—	—	0,438	0,445	8,83
" " " " " " " 2,5 " "	—	—	—	0,437	0,438	8,75
" " " " " " " 3,8 " "	0,447	0,453	9,00	0,433	0,423	8,56
" 2 " " " " " 0,6 " "	0,461	0,468	9,23	—	—	—
" " " " " " " 1,2 " "	0,460	0,456	9,16	0,438	—	8,76
" " " " " " " 3,8 " "	0,449	0.442	8,91	0,435	0,430	8.65
" " " " " " " 6,4 " "	0,425	0,412	8,37	—	—	—
" 10 " " " " " 6,4 " "	—	—	—	0,428	0,422	8,50

[1]) *Deutsches Archiv. f. Klin. Med.*, t. X (1872), p. 320.

Il n'y a donc aucun avantage à employer plus d'acide acétique et de Cl Na. C'est encore avec la proportion la plus petite de sel et d'acide qu'on obtient les chiffres les plus élevés. Mais ceux-là même sont trop faibles. Pendant le lavage il se dissout toujours de l'albumine, qui peut effectivement être décelée dans le liquide filtré, après évaporation.

La méthode dite de Berzelius, qui consiste à évaporer jusqu'à siccité la solution albumineuse additionnée d'un peu d'acide acétique, et à épuiser le résidu par l'alcool et par l'eau, donne également des chiffres trop faibles, comme le fait remarquer avec raison M. Liborius, et comme je l'ai constaté par expérience personnelle. La cause du déficit est naturellement la même que dans la détermination par la méthode de Scherer.

Chercher la mesure de la richesse en albumine dans les phénomènes de la polarisation circulaire, ne réussit pas mieux, ainsi que j'aurai l'occasion de le montrer plus tard.

Comment donc parviendra-t-on à la connaissance réelle de la proportion d'albumine contenue dans un liquide?

La conclusion de M. Liborius est que la précipitation de l'albumine par l'alcool est encore la meilleure méthode, et je crois avec lui qu'elle mérite la préférence sur celles dont il a été question jusqu'ici, et que même, dans beaucoup de cas, elle donne des résultats passablement exacts. Seulement, il faut avoir soin de neutraliser le liquide aussi parfaitement que possible; de petites quantités d'alcali, au moins, ont très certainement une grande influence sur la précipitation de l'albumine par l'alcool, ainsi qu'on l'a vu dans le Mémoire précédent.

L'emploi de l'alcool offre toutefois un grand inconvénient, à savoir, qu'avec l'albumine il se précipite en abondance des sels, dont il faut apprendre à connaître la quantité par l'incinération. M. Liborius a trouvé dans le précipité 10—20 % de cendres. Cette circonstance rend la méthode longue et, de plus, incertaine. Il en résulte en outre un embarras sérieux par rapport à l'urine en particulier, attendu que ce liquide laisse précipiter, sous l'influence de l'alcool, des sels (urates) dont la quantité ne saurait être déduite du poids des cendres.

J'ai suivi une voie différente, qui, au moins pour le blanc d'œuf, le sérum du sang et les transsudats ordinaires, a donné les meilleurs résultats. Je commençai par séparer, au moyen de la dialyse avec l'eau distillée, la majeure partie des sels et toutes les autres matières cristalloïdes, opération dans laquelle il ne passa qu'une trace d'albumine à travers le papier-parchemin [1]). Le liquide dialysé, dont le volume avait été déterminé avant la dialyse, fut alors porté à un volume 10 fois plus grand, puis on en prit 50 c.c., dans lesquels on détermina la proportion de matière solide. Comme, dans mes déterminations antérieures des cendres de l'albumine dialysée avec de l'eau de pluie, j'avais trouvé en moyenne 1,5 % de cendres, et qu'ici, en dialysant avec l'eau distillée, il reste encore toujours un peu d'alcali dans le liquide, je portai en compte pour les cendres 2 % de la matière solide, ce qui est très rapproché de la réalité. Ces déterminations furent comparées avec les chiffres qui peuvent être obtenus, dans les conditions les plus favorables, à l'aide de l'acide acétique et du Cl Na. Voici les résultats:

	BLANC D'ŒUF,			
	a	*b*	*c*	Moyenne en centièmes.
Avec ½ c.c. d'ac. acét. norm. et 0,6 % Cl Na	0,445	0,438	0,442	8,83
Matière solide après dialyse, déduction faite de 2 % de cendres.	0,502	0,496		9,98

I.	SÉRUM DE CHEVAL.			
	a	*b*	*c*	Moyenne en centièmes.
Avec ½ c.c. d'ac. acét. norm. et 0,6 % Cl Na.	0,380	0,384	—	7,64
Avec ¼ c.c. d'ac. acét. norm. et 0,6 % Cl Na.	0,365	0,366	0,370	7,34
Avec 1 c.c. d'ac. acét. norm. et 3,6 % Cl Na.	0,380	0,379	—	7,60
Matière solide après dialyse, déduction faite de 2 % de cendres.	0,390	0,393	—	7,83

[1]) La quantité d'albumine qui traversait le papier-parchemin employé par moi était si faible, qu'elle n'exerçait pas d'influence sur la première décimale du résultat de la détermination.

II.

Avec ½ c.c. d'ac. acét. norm. et 0.6 % Cl Na.	0,291	0,296	0,297	5,88
Avec ¼ c.c. d'ac. acét. norm. et 0,6 % Cl Na.	0,296	0,297	—	5,93
Matière solide après dialyse, déduction faite de 2 % de cendres.	0,308	0,308	—	6,16

PARAGLOBULINE DISSOUTE DANS Cl Na.

	a.	*b.*	Moyenne en centièmes.
Avec ½ c.c. d'ac. acét. norm.	0,358	0,358	7,16
Après dialyse.	0,368	0,367	7.35 [1])

La preuve, que les chiffres obtenus par la détermination de la matière solide des albumines dialysées méritent plus de confiance que ceux fournis par l'acide acétique et le sel marin, résulte de ce fait que, en dialysant les liquides filtrés de ces dernières déterminations, on retrouve l'albumine qui manque au chiffre obtenu à l'aide du sel et de l'acide acétique, comparativement à celui qui résulte de la détermination de la matière solide. Dans le dernier des cas rapportés ci-dessus, on trouva pour l'albumine ainsi passée dans le liquide filtré, 0,014 et 0,016 gr. Si l'on ajoute cette quantité à celle donnée par la première détermination, on arrive aux chiffres suivants:

	a.	*b.*	Moyenne en centièmes.
Quantité d'albumine	0,372	0,370	7,42

chiffres qui sont encore un peu plus forts que la quantité de matière solide trouvée dans le liquide albumineux dialysé.

Pour connaître exactement la proportion d'albumine contenue dans un liquide albumineux, le mieux est donc, à mon avis, d'en dialyser une certaine quantité sous des conditions favorables, — dialyseur à large fond et eau distillée employée en abondance, — et de prendre pour la proportion d'albumine la proportion de matière solide trouvée dans le liquide après l'opération de la dialyse.

---

[1]) Ici on n'a pas porté en compte les 2 % de cendres, attendu que la paraglobuline ne laisse que des traces de cendres.

Il va sans dire que pour arriver au résultat désiré, savoir, une détermination exacte de l'albumine, on devra faire attention à certaines circonstances. Dans le sang, liquide à réaction faiblement alcaline, il ne se dépose pas de sels lors de la dialyse. Il n'y a donc dans ce cas aucune mesure spéciale de précaution à observer, et il en sera probablement de même pour la plupart des transsudats. Mais d'autres liquides, tels que l'urine par exemple, peuvent, suivant leur réaction, laisser précipiter divers sels, qui se trouvent ainsi soustraits à la dialyse. En pareil cas, on dialysera d'abord avec une réaction acide et ensuite avec une réaction alcaline, ou vice-versa — selon la nature du liquide; de cette manière, on réussira probablement à se débarrasser des sels, et par conséquent à obtenir encore, par la détermination de la matière solide, mieux que par toute autre méthode connue, la richesse en albumine du liquide dialysé.

SUR LE DOSAGE DE L'URÉE

DANS LE SANG ET LES TISSUS,

PAR

C. A PEKELHARING.

Les opinions sont très partagées quant à la question de savoir dans quelle partie du corps animal se forme l'urée, ce principe si important pour la connaissance des phénomènes d'échange nutritif. Autrefois, avant que la question n'eût fait l'objet d'un examen spécial, on regardait comme probable que l'urée, étant sécrétée avec l'urine, devait aussi être formée par les reins. Mais les expériences de Prévost et Dumas (1821) amenèrent un changement dans les idées. Il en résultait, en effet, que l'urée s'accumule dans le sang lorsque les reins ont été enlevés du corps. Il fallait donc chercher maintenant un autre organe ou tissu, qui pût donner naissance à l'urée, en dehors de tout concours des reins.

Depuis lors, un grand nombre d'observateurs se sont occupés de la question, mais, malheureusement, sans l'éclaircir beaucoup. Quelques-uns, tels que Oppler, Perls, Zalesky, Ssubotin, combattirent l'opinion de Prévost et Dumas. Ils trouvèrent que l'urée s'accumulait dans le sang, non pas après l'extraction des reins, mais après la ligature des urétères, et ils en conclurent naturellement que les reins possèdent bien réellement le pouvoir de former de l'urée; quant à la matière première de ce produit, ils crurent pouvoir admettre que c'était la créatine. D'autres au con-

traire, qui avaient bien constaté l'accroissement de la proportion d'urée dans le sang après la néphrotomie, différaient d'opinion quant à l'organe ou au tissu auquel ils voulaient voir attribuée la formation de l'urée. C'est ainsi que Voit crut pouvoir regarder comme tel le tissu musculaire, tandis que d'autres, par exemple Heynsius, Meissner, Cyon, cherchèrent la source de l'urée plutôt dans le foie. Quelques-uns enfin (Poiseuille et Gobley) pensèrent que la matière en question pouvait prendre naissance tantôt dans un organe du corps, et tantôt dans un autre.

Si l'on étudie l'historique de ces travaux, on reconnaît immédiatement que les résultats si divergents des divers expérimentateurs ne peuvent guère s'expliquer qu'en admettant que les procédés suivis pour déterminer la quantité d'urée n'ont pas eu tous le même degré d'exactitude. Pour acquérir quelque certitude à cet égard, j'ai entrepris des recherches sur la valeur des différentes méthodes qui ont été employées jusqu'ici pour le dosage de l'urée. Ce sont les résultats de ces recherches que je communique dans les pages suivantes.

I. Dosage à l'état de nitrate d'urée.

Picard [1]) est le premier qui ait fait une étude systématique de la quantité d'urée contenue dans le sang d'animaux à l'état normal. Sa méthode revenait à ceci: Immédiatement après avoir été recueilli, le sang était mêlé avec un volume égal d'alcool, légèrement aiguisé d'acide acétique, bouilli, et colé. Le résidu était épuisé encore une fois par l'alcool, et mis de nouveau sous la presse. Les liquides filtrés étaient réunis et évaporés jusqu'à siccité, après addition d'un peu de plâtre. Ce qui restait était de nouveau traité par l'alcool, et le liquide évaporé. Le résidu était épuisé une seconde fois, mais maintenant par un mélange de 1 partie d'éther et 2 parties d'alcool. Ce qui restait alors, après que le liquide avait été chassé par la chaleur, était dissous dans l'eau. Picard traitait maintenant cette dissolution

[1]) *De la présence de l'urée dans le sang, etc.*, Strasbourg, 1856.

par le sous-acétate de plomb, débarrassait le liquide filtré de toute trace de plomb par l'hydrogène sulfuré, et y précipitait ensuite l'urée selon la méthode de Liebig, au moyen du nitrate mercurique et du carbonate de soude. Ce précipité était décomposé par H_2S, puis le liquide, séparé par la filtration du sulfure de mercure formé, était évaporé à siccité; le résidu était traité par l'alcool et l'éther, ce qui restait après l'évaporation du liquide était repris par l'eau, et enfin, dans cette dissolution, l'urée était précipitée à froid par l'acide nitrique. Les cristaux de nitrate d'urée ainsi obtenus étaient séparés par la filtration, séchés et pesés.

La dernière partie de cette opération, — la préparation du nitrate d'urée au moyen du précipité mercurique, — ne fut pas pratiquée par Picard dans toute la série des dosages d'urée qu'il exécuta. Le plus souvent, il se contenta du résultat obtenu par le titrage avec le nitrate mercurique, après qu'une couple d'essais lui eurent appris que les nombres fournis par la pesée du nitrate d'urée s'accordaient presque exactement avec ceux que donnait la méthode de titrage de Liebig. C'est ainsi que dans un liquide d'hydrocèle, dont la quantité n'est d'ailleurs pas indiquée, il trouva par le titrage 0,068 gr. d'urée, et du précipité mercurique formé dans cette opération il put retirer 0,15 gr. de nitrate d'urée, ce qui correspond à 0,073 gr. d'urée. De même, en opérant sur le sang d'un malade affecté d'albuminurie, il obtint 0,05 gr. d'urée par le titrage, et 0,058 gr. par la séparation de l'urée sous forme de nitrate. On voit que la quantité de nitrate d'urée obtenue par la décomposition du précipité mercurique est plus grande que celle résultant du titrage, tandis qu'on se serait attendu plutôt à une perte. Picard expliqne ce fait en reconnaissant que son nitrate d'urée contenait toujours des traces de nitrate et d'acétate de soude. Il crut pouvoir admettre, toutefois, que la presque totalité était du nitrate d'urée, et cela en se fondant sur la forme des cristaux déposés, sur le dégagement de vapeurs ammoniacales lorsque le précipité était chauffé avec de la baryte, et surtout sur les résultats d'une analyse élémentaire, dans laquelle 0,136 gr. d'urée, retirée du nitrate d'urée obtenu dans différentes expériences, donnèrent, par le

traitement selon la méthode de Heintz, une quantité de chlorure ammoniaco-platinique qui correspondait à 0,133 gr. d'urée. Dans une autre expérience, où de l'urée pure avait été dissoute dans l'eau, précipitée par le nitrate mercurique, et transformée ensuite, de la manière ci-dessus décrite, en nitrate d'urée, il retrouva 39 mgr. d'urée sur les 40 mgr. employés.

En voyant l'accord des différents chiffres obtenus par M. Picard, on serait tenté d'y trouver une preuve de l'exactitude de sa méthode. Et pourtant cette exactitude est loin d'être généralement reconnue, comme on peut déjà l'inférer de la circonstance que d'autres méthodes ont été proposées et sont encore journellement recommandées. M. Kühne [1]) dit même que la méthode de Picard est „tout à fait infidèle". D'autres, au contraire, mettent évidemment beaucoup de confiance dans les dosages d'urée exécutés à l'aide de la séparation sous forme de nitrate d'urée. Parmi ces derniers, quelques-uns, tels que MM. Oppler [2]) et Ssubotin [3]), n'ont même pas jugé nécessaire de précipiter d'abord par le nitrate mercurique l'extrait des tissus ou du sang, dans lequel ils voulaient déterminer l'urée. Le premier ajoutait immédiatement au liquide à examiner deux ou trois fois son volume d'alcool, aiguisait légèrement le liquide au moyen de l'acide acétique, filtrait, évaporait et extrayait ensuite par l'éther. A ce qui restait après l'évaporation de l'éther il ajoutait quelques gouttes d'acide nitrique, et lavait ensuite à l'éther les cristaux déposés, pour les débarrasser de la graisse et des matières extractives.

M. Ssubotin se rend la chose encore plus facile. Pour déterminer la quantité d'urée dans les reins, il les épuise par l'eau, évapore l'extrait jusqu'à siccité, après coagulation de l'albumine, traite le résidu par l'alcool, évapore l'extrait alcoolique jusqu'à consistance sirupeuse, et ajoute alors de l'acide nitrique à ce sirop, après l'avoir placé dans la glace. Je ne crois pas qu'il y ait

---

[1]) *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, p. 484.

[2]) Virchow, *Archiv*, t. XXI, p. 267.

[3]) *Zeitschr. f. rat. Med.*, 1866, p. 117.

beaucoup de témérité à affirmer qu'une pareille méthode ne saurait conduire à un dosage sûr de l'urée.

Le défenseur le plus résolu de la méthode de Picard est, à ma connaissance, M. Gschleiden [1]). M. Voit [2]) également se prononce en sa faveur, mais pourtant d'une manière moins absolue que M. Gschleiden. Tous les deux regardent comme non fondée l'une des principales objections faites à cette méthode, à savoir, l'assertion de M. von Recklingshausen [3]), que le précipité obtenu par le nitrate mercurique renferme des sels d'ammoniaque et de soude, mais peut-être pas d'urée du tout. M. von Recklingshausen dit qu'en suivant fidèlement les prescriptions de M. Picard il a en effet, comme lui, obtenu finalement, après addition d'acide nitrique, un dépôt de cristaux, et que ces cristaux avaient la forme décrite par M. Picard; mais il ne peut concéder que cette forme concorde avec la forme cristalline du nitrate d'urée. En outre, les cristaux donnaient les réactions de l'acide nitrique, de la soude et de l'ammoniaque.

Mais, répond M. Voit, on ne doit pas se laisser abuser par la forme cristalline. Lorsqu'on dissout les cristaux dans une goutte d'eau, sur le verre porte-objet, et qu'on laisse ensuite évaporer lentement, ainsi que l'a fait M. Oertel, on voit se former des cristaux de nitrate d'urée parfaitement réguliers et faciles à reconnaître. J'ai eu plus d'une fois l'occasion de vérifier l'exactitude de cette observation de M. Voit. Le nitrate d'urée obtenu dans l'application de la méthode de Picard peut se présenter sous toutes sortes de formes différentes; mais si à l'eau-mère filtrée et contenant un excès de NHO_3 on ajoute de l'urée pure, il se dépose aussitôt de nombreux cristaux, qui montrent précisément la même forme anomale. Alors, pourtant, il n'y a pas a douter que l'on a réellement affaire à du nitrate d'urée. L'opinion de M. Voit, que l'urée peut très bien être *mise en évidence*, même dans le sang normal, au moyen du nitrate mercurique, est donc parfaitement

[1]) *Studien über den Ursprung des Harnstoffs*, Leipzig, 1871.

[2]) *Zeitschr. f. Biologie*, t. IV. p. 128.

[3]) Virchow, *Archiv*, t. XIV, p. 476.

justifiée; mais M. Gschleiden, qui regarde cette méthode comme praticable pour le *dosage* de l'urée, et qui s'en sert même pour rechercher la différence dans la proportion d'urée entre le sang des veines hépatiques et celui de la veine cave, différence qui, si elle existe, doit en tout cas être très petite, — M. Gschleiden prend une tout autre position. Il aurait dû montrer, non pas que les cristaux déposés après l'addition de l'acide nitrique contiennent de l'urée, mais qu'ils ne consistent en rien autre chose qu'en nitrate d'urée. Or, bien loin d'avoir fourni cette preuve, il ne semble pas même avoir posé le postulat dont dépend entièrement la valeur de sa méthode. Si, à l'aide du microscope, on peut très bien se convaincre que la masse principale des cristaux formés sous l'influence de l'acide nitrique se compose de nitrate d'urée, il est impossible de décider ainsi qu'on n'a affaire absolument qu'à cette matière. Pour cela, il faudrait à la rigueur exécuter une analyse élémentaire de ce qu'on suppose être la combinaison d'urée, et en tout cas on doit s'assurer, comme l'a fait M. von Recklingshausen, que les cristaux ne laissent pas de résidu fixe quand on les calcine. Or c'est là une précaution dont il n'est fait aucune mention par M. Gschleiden. Les deux points essentiels, qui selon lui doivent être observés lorsqu'on dose l'urée d'après la méthode de Picard, sont, en premier lieu, d'éloigner complétement l'albumine, et, en second lieu, d'éviter avec soin un excès de nitrate mercurique. A cet égard, voici ce que m'a appris l'expérience.

Pour coaguler l'albumine, je versai le sang dans de l'eau bouillante, à laquelle j'avais préalablement ajouté assez d'acide acétique pour que le mélange eût une réaction faiblement acide. Ordinairement j'employais pour cela, sur 100 gr. de sang, 5—7 c.c. d'acide acétique normal. M. Gschleiden prétend qu'en ajoutant l'acide avec précaution, — il se servait d'acide sulfurique, — on parvient, avec un peu d'habitude, à précipiter complétement l'albumine, à la seule condition de bien observer la couleur que le sang prend par l'ébullition. Arrivé à une certaine nuance brun rougeâtre, on peut être sûr, dit-il, que l'albumine est coagulée en entier. M.

Meissner [1]) affirme la même chose. Pourtant, malgré toute la peine prise, je n'ai que très rarement réussi à obtenir de cette manière un résultat convenable. Une goutte d'acide, en plus ou en moins, n'apporte qu'un changement très faible ou même imperceptible, du moins pour ma vue, à la couleur des caillots sanguins, tout en ayant sur la précipitation de l'albumine une influence qui n'est nullement à négliger. Alors même que, pendant l'ébullition, l'acide étendu avait été ajouté goutte à goutte avec les plus grandes précautions, je pouvais presque toujours déceler l'albumine dans le liquide filtré, en le faisant bouillir avec un excès d'acide acétique et une solution concentrée de sel.

Je renonçai donc à essayer de cette manière la précipitation complète de l'albumine. Pour arriver à ce résultat, le sang bouilli fut passé à travers un linge, le résidu fut exprimé, délayé dans l'eau et soumis à une nouvelle colature, puis le liquide filtré et légèrement acide, qui presque toujours contenait encore un peu d'albumine, fut traité par le sous-acétate de plomb, ce qui donnait un précipité volumineux, ordinairement facile à séparer par la filtration. Avant d'ajouter l'extrait de Saturne, je laissais toujours refroidir le liquide jusqu'à la température de l'appartement, pour empêcher que dans ce liquide, rendu alcalin par l'oxyde de plomb, l'urée ne se transformât en carbonate d'ammoniaque. M. Meissner a montré en effet [2]), en opérant sur l'urine, que déjà à des températures inférieures à 100° l'urée en solution alcaline passe facilement à l'état de carbonate d'ammoniaque. A la température ordinaire, cette transformation, même dans les liquides albumineux, ne se fait pas aussi facilement, comme le prouvent les expériences de M. Oertel [3]). Après que le précipité plombique avait été séparé par le filtre, le liquide était débarrassé de l'excès d'acétate plombique au moyen de l'hydrogène sulfuré, puis, après une nouvelle filtration, la liqueur limpide et complétement privée d'albumine était réduite par l'évaporation à un volume égal à

[1]) *Zeitschr. f. rat. Med.*, 1866, p. 227.

[2]) *Zeitschr. f. rat. Med.*, 1868, p. 301.

[3]) *Zeitschr. f. Biologie*, t. IV, p. 149.

environ la moitié de celui du sang employé. Grâce à l'acétate de plomb, elle se trouvait alors aussi débarrassée en grande partie des matières extractives, — ce qu'on reconnaissait à ce que le liquide, maintenant très chargé d'acide acétique, ne se colorait pas durant l'évaporation et déposait tout au plus un léger enduit jaune clair sur la paroi de la capsule, — de sorte que je jugeai inutile d'évaporer jusqu'à siccité et de traiter ensuite par l'alcool, d'autant plus que beaucoup de matières, gênantes pour le dosage de l'urée, ne sont pas insolubles dans l'alcool.

J'ajoutai maintenant du nitrate mercurique, ce qui produisit — dans le liquide fortement acide — un précipité très insignifiant, qui fut séparé par la filtration. Cette opération, toutefois, demande à être faite avec précaution. Si je ne me trompe, c'est M. Meissner qui le premier a utilisé la propriété de l'urée, de ne pas être précipitée de ses solutions acides par le nitrate de mercure, comme moyen de débarrasser l'urée des matières étrangères qui l'accompagnent. Mais il ne faut pas perdre de vue que le liquide doit être fortement acide pour conserver l'urée en solution. Cela ressort déjà de ce fait que, dans une solution aqueuse d'urée pure, la liqueur de titrage de Liebig, qui a pourtant toujours une réaction acide, occasionne constamment un précipité, lequel ne peut être redissous que par l'addition d'une quantité assez considérable d'acide libre. Pour être sûr que le précipité acide ne contenait pas d'urée, j'eus donc toujours soin que le liquide, auquel j'appliquais le traitement par le nitrate mercurique, renfermât un très grand excès d'acide acétique libre. La précipitation et la filtration ayant eu lieu, l'urée était titrée dans le liquide par la méthode ordinaire, celle de Liebig, et dès que la réaction finale apparaissait, le liquide était rendu alcalin par l'addition d'un excès de carbonate de soude. Le précipité ainsi obtenu avait toujours une teinte jaune, et aurait donc été, si l'affirmation de M. Gschleiden était exacte, „absolument impropre au dosage de l'urée". J'ignore toutefois sur quoi cette assertion est fondée, et à cet égard l'auteur lui-même ne nous fournit aucune indication. Il est même difficile de comprendre comment il en vient à nous prémunir contre l'emploi

d'un excès de sel mercurique, attendu que lui même déclare expressément avoir ajouté du nitrate de mercure jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, mise en présence du carbonate de soude, donnât une coloration jaune, en d'autres termes, jusqu'à ce qu'il y eût un excès du sel mercurique. Si maintenant son précipité n'était pas jaune, mais blanc, cela tient naturellement à ce qu'il n'ajoutait pas assez de carbonate de soude au liquide, de sorte que celui-ci conservait encore une réaction acide. Mais alors on doit se demander si M. Gschleiden a bien jamais précipité toute l'urée de ses extraits. Aussi longtemps, en effet, qu'il n'y a pas un excès d'alcali, une partie de la combinaison d'urée et de mercure reste dissoute: c'est là un fait dont j'ai eu plus d'une fois l'occasion de m'assurer.

Bien que M. Meissner ne fasse pas mention du prétendu danger qu'il y aurait à employer un excès de la solution mercurique, il dit pourtant expressément, lui aussi, que le précipité d'urée était toujours d'un blanc pur. Il parle d'un „précipité mercuriel neutre", en opposition avec le précipité „acide", celui qu'on obtenait au moyen du nitrate mercurique avant l'addition du carbonate de soude. Il n'est toutefois pas entièrement improbable que le liquide dans lequel le précipité se trouvait suspendu avait une réaction, non pas neutre, mais acide. M. Meissner rapporte, en effet, qu'après avoir séparé par le filtre le précipité acide, il ajoutait au liquide du carbonate de soude, et ensuite du nitrate mercurique jusqu'à l'apparition de la réaction finale. Or, dans le titrage, de l'acide nitrique redevient libre, et alors, par suite de la formation de bicarbonate de soude, la réaction est encore acide quand déjà on a employé un exès du sel sodique alcalin; elle ne devient neutre que pour un excès encore plus grand. Mais, dans les expériences de M. Meissner, il n'y avait pas excès de carbonate de soude, comme le prouve la couleur blanche de son précipité. Il semble donc probable que, chez lui aussi, une petite partie de l'urée sera restée en solution.

Il n'est d'ailleurs nullement impossible de retirer de l'urée du précipité jaune, ainsi que me l'ont appris un assez grand nombre

d'expériences, où j'employais toujours un excès tant de nitrate mercurique que de carbonate de soude. J'ai même trouvé que la présence de l'oxyde jaune de mercure n'entrave pas le moins du monde l'isolation du nitrate d'urée. De l'urée pure, qui avait subi une cristallisation dans l'alcool, fut dissoute dans environ 20 c.c. d'eau et précipitée par le nitrate mercurique. Dans un cas, j'ajoutai à 0,125 gr. d'urée 12,5 c.c. de la liqueur de Liebig, et ensuite un excès de carbonate de soude, ce qui amena une trace à peine perceptible de coloration jaune. Le précipité fut jeté sur le filtre et lavé jusqu'à ce que l'eau écoulée ne présentât plus la moindre apparence de réaction alcaline. Ensuite il fut mis en suspension dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de mercure fut séparé par le filtre, et le liquide évaporé jusqu'au volume d'environ cinq gouttes. Déjà pendant le refroidissement il se déposa alors du nitrate d'urée, et après qu'on eut ajouté 15 gouttes d'acide nitrique d'une densité de 1,337, le liquide se changea en une bouillie cristalline. Recueilli sur le filtre, lavé à l'éther, puis séché, le nitrate d'urée pesait 0,175 gr., ce qui correspond à 0,0854 gr. d'urée. Il s'était donc perdu 39,6 mgr. d'urée. Dans un autre cas, je traitai 0,159 gr. d'urée exactement de la même manière, à cela près que j'employai quelques c.c. de la liqueur de Liebig de trop, de sorte que le précipité formé avait une couleur brune. Je trouvai maintenant 0,248 gr. de nitrate d'urée, ou 0,121 gr. d'urée; la perte en urée s'élevait donc ici à 38 mgr. Je reviendrai plus tard sur la grandeur de cette perte, mais on voit qu'elle était la même dans les deux cas. On s'assura d'ailleurs, dans chacune des deux expériences, que le nitrate d'urée obtenu ne renfermait pas de principes fixes. De la même manière, sur 0,060 gr. d'urée (précipité blanc) j'en retrouvai 0,034, et sur 0,060 (précipité brun) 0,031 gr. Une autre fois encore, 0,040 gr. d'urée (précipité blanc) m'en laissèrent retrouver 0,014 gr., tandis que 0,040 gr. (précipité brun) m'en donnèrent 0,018. Ces résultats me paraissent mettre hors de doute l'inexactitude de l'assertion de M. Gschleiden.

Dans la partie ultérieure du traitement, je fus arrêté par une difficulté sérieuse.

Pour obtenir le nitrate d'urée aussi pur que possible, le précipité mercuriel était lavé jusqu'à ce que l'eau écoulée n'offrît plus la réaction alcaline, c'est-à-dire, jusqu'à ce que tout le carbonate sodique en excès fût éloigné. Je croyais pouvoir admettre qu'alors le nitrate de soude mêlé au précipité avait aussi été entraîné, sinon complétement, du moins en grande partie. Le produit filtré qu'on obtenait ensuite, après que la combinaison mercurielle avait été décomposée par le gaz sulfhydrique, contenait de l'acide nitrique libre, en quantité d'autant plus grande que le précipité avait été plus abondant. Or pendant l'évaporation, — qui se faisait dans une capsule plate au bain-marie, de sorte que la température du liquide ne s'élevait jamais au-delà de 60 à 70°, — ce liquide filtré, d'abord parfaitement incolore, brunissait peu à peu, et simultanément il s'y formait des matières réductrices, qui ramenaient l'acide nitrique à l'état d'acide hyponitrique. Ce changement était accusé par le fait que, lorsqu'au liquide réduit par l'évaporation à un petit volume on ajoutait à froid de nouvel acide nitrique, il y avait presque toujours un dégagement gazeux. J'obtenais bien parfois un dépôt assez considérable de cristaux de nitrate d'urée, mais si alors je ne filtrais pas très rapidement, ces cristaux disparaissaient bientôt en tout ou en partie, en même temps que des bulles de gaz s'échappaient. Il m'est arrivé de pouvoir observer au microscope une multitude de magnifiques cristaux de nitrate d'urée, et une heure après, lorsque je voulais revoir la préparation, de ne plus rien trouver que des bulles de gaz.

Cet inconvénient se fit surtout sentir dans l'étude du foie [1]; quand on opérait sur le sang, il était peu ou point appréciable.

---

[1]) L'examen du foie eut lieu tout à fait de la même manière que celui du sang. L'organe fut haché menu, jeté dans de l'eau bouillante acidulée d'acide acétique, etc. Par le traitement avec le sous-acétate de plomb, le glycogène fut séparé complétement et, au moins d'après mon expérience, avec plus de facilité qu'en le précipitant par l'acide sulfurique et l'eau de baryte, moyen employé par M. Meissner (*Zeitschr. f. rat. Med.*, 1868, p. 236).

Mais comme, en ce qui concerne ce liquide, il importe de pouvoir reconnaître avec exactitude les plus petites différences de la proportion d'urée, si l'on veut que les dosages aient quelque valeur, je jugeai que la difficulté était tout aussi sérieuse pour le sang, bien qu'elle s'y fît à peine remarquer. La preuve, du reste, qu'elle y existait réellement, est fournie, ce me semble, par la circonstance que, dans le traitement du sang, le dernier produit filtré finit aussi par prendre, au contact de l'acide nitrique libre, une couleur jaune. Ni M. Gschleiden, ni M. Meissner ne font mention de cette difficulté. Ce dernier dit même expressément que le nitrate d'urée se déposait en cristaux parfaitement incolores; mais, bien que cette combinaison n'ait pas une tendance particulière à entraîner des matières colorantes en cristallisant, je n'ai jamais réussi, en dépit des plus grands soins, à l'obtenir tout à fait blanche, au moins quand il s'agissait du foie. Les deux auteurs cités ont-ils peut-être neutralisé plus ou moins complétement le liquide avant de l'évaporer? Mais alors le nitrate d'urée obtenu a certainement été mélangé de sels inorganiques. M. Kühne [1]) parle bien de la réduction de l'acide nitrique et de la décomposition de l'urée qui en est la suite, mais il la signale comme un inconvénient d'une méthode qui revient au fond à celle employée par M. Oppler et par d'autres, méthode dans laquelle la précipitation par le nitrate mercurique est omise, et où il subsiste par conséquent des impuretés que MM. Meissner et Gschleiden avaient écartées. Quoi qu'il en soit, je devais tâcher de surmonter la difficulté.

En premier lieu, pour éloigner autant que possible les matières étrangères nuisibles, le liquide que le filtre avait séparé du sulfure de mercure fut traité par le sous-acétate de plomb, après avoir été préalablement alcalisé par la potasse. Ordinairement, je commençais même par le faire bouillir avec l'acétate de cuivre, mais jamais je ne vis se former ainsi de précipité, — preuve qu'il n'y avait au moins plus de xanthine ni d'hypoxanthine. Le plomb, au contraire, enlevait encore toujours quelque chose, car lorsque,

[1]) *Lehrbuch der physiol. Chemie*, p. 484.

après avoir filtré, traité le liquide par l'hydrogène sulfuré, filtré une seconde fois et réduit un peu par l'évaporation, j'ajoutais de nouveau du nitrate mercurique, le précipité formé, surtout en partant du foie, était toujours moins abondant que celui qui avait été obtenu de la même manière dans la première opération. Cela ne pouvait pas tenir à une décomposition de l'urée, car il en serait résulté nécessairement de l'ammoniaque, et les sels ammoniacaux donnent précisément avec le nitrate mercurique un précipité très volumineux. Après le traitement dont il vient d'être question, le lavage du précipité n'était pas continué pendant longtemps, ce qui constituait un avantage, attendu que, dans les lavages prolongés, le liquide finit presque toujours par passer trouble. La combinaison mercurielle étant ensuite décomposée par l'hydrogène sulfuré, et le sulfure de mercure séparé par le filtre, le liquide était rendu légèrement alcalin au moyen de la potasse ou de la soude, et, immédiatement après, de nouveau franchement acide au moyen de l'acide acétique. Le liquide pouvait alors être évaporé avec une réaction acide, ce qui empêchait la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, et, néanmoins, le danger de la réduction de l'acide nitrique n'existait plus.

Mais il se présentait maintenant une autre difficulté : la solution contenait une proportion assez forte de nitrate et d'acétate de soude et de potasse. Pour débarrasser l'urée de ces sels, au moins en grande partie, j'évaporai jusqu'à siccité, — ce qui me donna pour le sang un résidu parfaitement incolore, pour le foie un résidu presque incolore, — et je repris alors par un mélange de trois parties d'alcool à 90 % et une partie d'eau. L'extrait fut évaporé, pendant qu'on ajoutait continuellement de l'eau, jusqu'à ce que l'odeur de l'alcool ne se fît plus sentir, et finalement le liquide fut réduit à un très petit volume. A l'aide d'un mélange réfrigérant et d'une addition d'acide nitrique concentré, on fit alors cristalliser le nitrate d'urée. Les cristaux furent portés sur un petit filtre, à côté duquel, dans le même entonnoir, on en avait placé un second, d'un poids égal. Le liquide était ordinairement en quantité trop petite pour couler à travers le papier, mais le filtre et le

contre-filtre s'en imbibaient assez également. Les filtres furent lavés avec de l'éther, et ensuite séchés au bain d'air, à 100—110°. Le lavage à l'éther a cet avantage, d'abord de n'exercer aucune action dissolvante sur le nitrate d'urée, et ensuite d'entraîner l'acide nitrique, au moins en grande partie. En opérant ainsi, la dessiccation ne demandait que peu de temps, une heure environ, le nitrate d'urée échappait entièrement, ou presque entièrement, à la décomposition et à la volatilisation, enfin le papier à filtre n'était pas attaqué fortement. En outre, l'action exercée par l'acide était presque aussi grande pour le contre-filtre que pour le filtre, ce qui certainement atténuait beaucoup l'erreur. Je conviens volontiers que cette méthode de dessiccation laisse à désirer, mais en tout cas elle me satisfit mieux que l'expression des cristaux entre des doubles de papier à filtre et la dessiccation, soit sur l'acide sulfurique seul, soit, comme je l'ai également essayé, sur l'acide sulfurique et la potasse caustique.

Le nitrate d'urée ainsi obtenu contenait toujours des éléments incombustibles. Pour estimer jusqu'à un certain point la grandeur de l'erreur qui en résultait, j'exécutai deux dosages des cendres, une pour le filtre avec les cristaux, et une autre pour le contre-filtre. Il est clair que de cette manière on n'atteint pas une grande exactitude, puisque les sels ne restent pas inaltérés au feu, et qu'en outre il n'est nullement démontré, ni même présumable, qu'à côté du nitrate d'urée il n'existe pas encore d'autres matières organiques dans la masse cristalline. L'absence de coloration dans les cristaux ne prouve pas le moins du monde qu'ils soient purs, ainsi que le remarque avec raison M. Treskin [1]). La perte de poids par la calcination ne peut donc faire connaître que d'une manière approchée la quantité de nitrate d'urée qui se trouvait sur le filtre.

Je fais suivre ci-dessous quelques chiffres indiquant la quantité d'urée sur 100 parties de sang ou de foie, telle que je l'ai obtenue dans différentes expériences. Les nombres du tableau I proviennent

---

[1]) Virchow, *Archiv*, t. IV, p. 491.

des dosages dans lesquels le précipité mercuriel était lavé avec soin, et le dernier produit de filtration évaporé en présence de l'acide nitrique libre. On voit que pour le foie, — dans le traitement duquel, comme il a été dit, le dégagement de gaz après l'addition de HNO_3 est beaucoup plus fort que dans le traitement du sang, — les valeurs sont ici notablement plus petites que celles du tableau II, lesquelles ont été obtenues par la méthode décrite en dernier lieu, — remplacement de l'acide nitrique par l'acide acétique avant l'évaporation, et dosage des cendres fournies par le filtre et par le contre-filtre.

I.

	Urée en 100 grammes de:	
	Sang.	Foie.
a. Chien	0,0227	
b. Chien		0,012
c. Chien		0,016
d. Chien	0,0335	0,009
e. Cochon	0,009	0,013 0,0104

II.

	Urée en 100 grammes de:		Remarques.
	Sang.	Foie.	
A. Chien	0,0199		
B. Chien	0,0524 0,0652	0,055	
C. Chien	0,022 0,0266		Le même animal que A.
D. Chien	0,0066	0,0088	Le même animal que A, après cinq jours de privation d'aliments.
E. Chien	0,0385	0,0346	Examiné 5 heures après l'ablation des reins. L'animal avait vomi plusieurs fois.
F. Cochon	0,018		
G. Cochon		0,035 ?	

Les chiens furent toujours examinés en pleine digestion, 6 heures après un copieux repas de viande, sauf dans le cas D. Le sang provenait des vaisseaux du cou, et était obtenu, soit en coupant la gorge à l'animal et le laissant saigner jusqu'à ce que la mort s'ensuivît, soit en tirant le sang de la carotide ou de la veine jugulaire. Le sang et le foie du cochon furent pris chez le charcutier, immédiatement après l'abatage, et provenaient donc d'animaux qui avaient jeûné quelque temps avant d'être tués. Je ne crois pas qu'on puisse rien conclure de ces nombres, si ce n'est que la proportion d'urée du sang et du foie diminue par l'inanition. Dans le cas G, on a trouvé pour le foie un chiffre élevé, mais qui mérite peu de confiance, attendu que le nitrate d'urée recueilli était très impur. Le filtre chargé des cristaux laissa après combustion 0,346 gr. de cendres, le contre-filtre en donna 0,066 gr. En outre, les cristaux se montraient colorés, ce qui fait naître la présomption qu'ils n'étaient pas seulement souillés de matières inorganiques, mais aussi de substances organiques. Or ces dernières, qui disparaissent par la calcination, étaient portées en compte comme nitrate d'urée.

Il est certain, du reste, que le nitrate d'urée obtenu en traitant le sang et les tissus de la manière décrite, ne peut servir qu'à déceler qualitativement l'urée, et tout au plus à faire estimer, d'une manière approchée, des différences considérables dans la proportion de cette matière. Pour s'en convaincre, il n'y a qu'à tenir compte de la solubilité du nitrate d'urée dans l'acide nitrique. A cet égard, les données sont très divergentes. Ordinairement on trouve indiqué que le nitrate d'urée se dissout difficilement dans l'eau, et très difficilement ou pas du tout dans l'acide nitrique froid. Quelques-uns, au contraire, le disent soluble dans l'eau, moins soluble dans l'acide nitrique. M. Heintz [1]) rapporte que 1 partie de nitrate d'urée se dissout dans 8 parties d'eau, — solubilité qui certes ne saurait être appelée très faible. A ma connaissance, M. Heintz est le seul qui ait examiné si l'urée pure,

---

[1]) *Lehrbuch der Zoochemie*, 181.

dissoute dans l'eau, peut en être précipitée complétement par l'acide nitrique [1]). Sa réponse est négative. Ayant dissous un poids connu d'urée dans aussi peu d'eau que possible, il y ajouta environ un volume double d'acide nitrique d'une densité de 1,30. Le mélange fut mis dans la glace, puis filtré au bout de quelques heures. De cette manière, sur 0,4387 gr. d'urée, il en retrouva 0,3945; une autre fois, sur 0,5074 gr. il en recueillit 0,4638 gr. Dans le premier cas, il était donc resté dissous dans l'acide nitrique 0,0442 gr. d'urée, c'est-à-dire, 0,0906 gr. de nitrate d'urée, dans le second cas, il était resté dissous 0,0436 gr. d'urée, répondant à 0,0893 de nitrate d'urée. C'est surtout en considération de ces faits, que M. Heintz rejette, évidemment non sans raison, la méthode du dosage de l'urée sous forme de nitrate.

Mes propres résultats sont d'accord avec ceux qui précèdent: en dissolvant de l'urée pure dans l'eau, et précipitant par HNO_3, je n'ai j'amais réussi à retrouver toute l'urée que j'avais employée. La perte ainsi éprouvée ne peut d'ailleurs jamais être constante, attendu que la quantité de nitrate d'urée qui reste dissoute dépend de la quantité du liquide et de la proportion d'acide nitrique que celui-ci renferme, deux grandeurs qui varient continuellement dans des dosages différents. Plus le liquide contient d'acide nitrique, moins il dissout de nitrate d'urée; mais l'erreur ne devient pourtant jamais négligeable, comme le montrent les dosages suivants:

Urée employée.	H_2O en gouttes.	HNO_3 en gouttes.	Quantité de liquide.	Nitrate d'urée trouvé.	DISSOUS.	
					nitr. d'urée.	urée.
0,063 gr.	6	6	12	0,090 gr.	0,039	0,019
0,059 „	6	12	18	0,083 „	0,038	0,0185
0,103 „	6	10	16	0,160 „	0,051	0,0249
0,094 „	6	15	21	0,148 „	0,045	0,022
0,092 „	6	30	36	0,153 „	0,036	0,0176
0,119 „	12	10	22	0,143 „	0,100	0,0488

[1]) Poggendorff's *Annalen*, t. 66, p. 125.

Ces dosages furent exécutés de la manière ordinaire (p. 68). L'urée, purifiée par cristallisation dans l'alcool, et séchée avec soin à 100° dans un courant d'air privé d'humidité, était pesée, puis dissoute dans la quantité d'eau indiquée. Lorsque le nitrate d'urée était bien déposé à froid, la bouillie cristalline était portée sur le filtre, lavée à l'éther et séchée entre 100° et 110°. Cette dessiccation s'opérait sans décomposition ni volatilisation du nitrate d'urée, car les filtres, après avoir été replacés pendant une heure dans l'étuve à air, accusaient exactement, ou à une couple de milligrammes près, le même poids que celui qu'on leur avait trouvé au début. J'opérais sur des quantités aussi petites, pour me rapprocher autant que possible des conditions qui se présentent ordinairement dans le dosage de l'urée du sang et des tissus. Il est vrai qu'en mesurant par gouttes on n'atteint pas une entière exactitude. Même avec un bon compte-gouttes, il est difficile d'obtenir toujours des gouttes parfaitement égales, — et de petites différences donnent déjà une erreur appréciable. Mais il ne s'agissait pas ici d'une détermination rigoureuse, au point de vue purement chimique, de la solubilité du nitrate d'urée dans l'acide nitrique à divers degrés de concentration.

L'acide nitrique employé avait une densité de 1,337. Même dans cet acide non dilué, le nitrate d'urée n'est nullement insoluble, comme le prouve l'expérience suivante. Sur un filtre séché et pesé avec sa charge de nitrate d'urée, obtenu comme il a été dit, je versai 2 c.c. d'acide nitrique, et, dès que l'acide se fut écoulé, je lavai à l'éther, séchai et pesai de nouveau. Je trouvai ainsi, dans quatre cas [1]:

Au lieu de	0,090	gr.	nitrate	d'urée,	0,047	gr.;	perte	0,043	gr.
"	"	"	0,148	"	"	"	0,095	"	"	0,053	"
"	"	"	0,083	"	"	"	0,046	"	"	0,037	"
"	"	"	0,153	"	"	"	0,109	"	"	0,044	"

[1]) Dans le verre où était reçu le liquide filtré, il se formait un précipité quand l'éther arrivait en contact avec l'acide nitrique qui avait d'abord traversé le filtre. Ce précipité ne pouvait évidemment être autre chose que le nitrate d'urée dissous dans l'acide.

L'accord entre les chiffres obtenus n'est pas très grand, mais cela s'explique aisément, si l'on considère que sur les différents filtres l'acide n'était pas toujours en contact avec le nitrate d'urée de la même manière, ni pendant un temps égal. Quoi qu'il en soit, il paraît suffisamment démontré que l'insolubilité du nitrate d'urée, dans l'acide nitrique faible ou concentré, n'est à beaucoup près pas assez complète pour servir de base à une méthode de dosage de l'urée, qui puisse avoir quelque prétention à l'exactitude, là où les quantités à trouver sont aussi petites que cela est le cas pour le sang et les tissus.

Lorsque, dans l'application de la méthode de Picard au sang ou à l'extrait d'un tissu, le dernier produit filtré, réduit par l'évaporation à un très petit volume, ne donne à froid pas de précipité par l'acide nitrique, cela ne prouve nullement l'absence de l'urée. Plus d'une fois il m'est arrivé de ne pouvoir obtenir aucun dépôt de nitrate d'urée, et pourtant, dans ces cas, l'addition de l'acide nitreux provoquait presque toujours un abondant dégagement de gaz.

Le fait que M. Picard, opérant sur le précipité mercuriel de 40 mgr. d'urée pure, a retrouvé 39 mgr. d'urée, ne me paraît pouvoir s'expliquer qu'en supposant qu'il n'avait pas lavé suffisamment le précipité hydrargyrique, de sorte que son nitrate d'urée contenait encore, à titre d'impureté, du nitrate de soude. Ainsi que je l'ai rapporté p. 65, j'ai toujours éprouvé une perte notable dans les expériences de ce genre. Mais lorsque le lavage était supprimé, la perte diminuait considérablement. Ayant, par exemple, pris 0,136 gr. d'urée, précipité par le nitrate de mercure et le carbonate de soude, décomposé par H_2S le précipité non lavé, évaporé à sec la liqueur filtrée, épuisé le résidu avec ¾ d'alcool et ¼ d'éther, et ajouté de l'acide nitrique après que l'alcool et l'éther avaient été remplacés par de l'eau, — j'obtins 0,263 gr. de nitrate d'urée, ce qui indique une perte de seulement 7 mgr. d'urée. Mais aussi, les cendres du filtre pesaient maintenant 0,062 gr., celles du contre-filtre 0,031 gr.

Je n'ai encore rien dit d'un argument qui a été donné comme preuve de l'exactitude de la méthode de Picard. Quelques obser-

vateurs, entre autres M. Gschleiden, examinant le sang ou l'extrait d'un tissu, en ont traité une partie directement, et une autre partie après addition d'un poids connu d'urée; ils ont alors trouvé dans la seconde portion, comparée à la première, un excès d'urée précisément égal à la quantité ajoutée. Mais cela prouve seulement que, dans les deux cas, on avait opéré avec une exactitude égale, de sorte que l'erreur était la même dans les deux dosages. Quant à la grandeur de l'erreur, ce résultat ne peut rien nous apprendre.

Ayant ainsi acquis la conviction que mon but, — la connaissance exacte de la proportion d'urée dans différentes sortes de sang et de tissus, — ne pouvait être atteint en précipitant l'urée à l'état de nitrate, et considérant que la précipitation sous forme d'oxalate d'urée ne promettait pas, vu la solubilité de cette combinaison dans l'acide oxalique, des résultats meillleurs, je résolus de recourir à une des autres méthodes connues, et de préférence à celle qui me paraissait mériter le plus de confiance, savoir, la méthode de Bunsen.

II. Méthode de Bunsen.

Comme on le sait, la méthode de Bunsen est fondée sur la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, dès qu'on la chauffe dans un milieu à réaction alcaline. Le liquide, dont on veut doser l'urée, est introduit, en même temps qu'une solution ammoniacale concentrée de chlorure de baryum, dans un tube en verre, qui, après avoir été scellé, est chauffé pendant trois ou quatre heures à une température de 200°—240°. Après le refroidissement, on ouvre le tube, et le carbonate de baryte formé est alors recueilli sur un filtre, lavé, séché et pesé. Du poids ainsi trouvé, on déduit la quantité d'urée que contenait le liquide.

Cette méthode, que je sache, n'a encore été appliquée que par M. Würtz [1]) et par MM. Schultzen et Nencki [2]). Après M. Bunsen [3]), elle a aussi été discutée en détail par M. Treskin [4]).

[1]) *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 53.

[2]) *Zeitschr. f. Biologie*, t. VIII, p. 124.

[3]) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 375.

[4]) Virchow's *Archiv*, t. LV, p. 488.

Quant à M. Würtz, il se borne à mentionner que ses dosages de l'urée dans le sang et la lymphe ont été exécutés suivant une méthode fondée sur la combinaison des procédés de Liebig et de Bunsen. MM. Poiseuille et Gobley [1]) disent avoir opéré de la même manière que M. Würtz, mais eux non plus ne donnent à ce sujet aucun renseignement ultérieur.

M. Bunsen et M. Treskin, en faisant l'essai de la méthode sur l'urée pure, sont arrivés à des résultats très satisfaisants. Dans trois expériences, où il employait chaque fois 3 parties d'urée, M. Bunsen en a retrouvé 2,986, 2,994 et 2,991 parties. M. Treskin, dans deux cas, où il opérait sur 60 mgr. d'urée, en a retrouvé la première fois 58,2 mgr., et la seconde fois 62,8 mgr.

La seconde question capitale, pour juger de la valeur de la méthode, c'est de savoir si, dans les liquides dont on veut connaître la teneur en urée, il existe encore d'autres matières, non précipitables par la solution ammoniacale de chlorure de baryum, qui, chauffées avec de l'alcali, puissent donner, tout comme l'urée, de l'acide carbonique; et dans le cas de l'affirmative, s'il est possible de se débarrasser complètement de ces matières gênantes. A la première partie de cette question, M. Bunsen fait, pour l'urine, une réponse négative. Dans l'urine préalablement dépouillée des matières extractives, au moyen du sous-acétate de plomb, il a trouvé tout autant d'urée que dans la même urine analysée directement. Cette démonstration, à vrai dire, n'est pas très rigoureuse. Rien ne nous assure que, même après le traitement par l'extrait de Saturne, il ne puisse rester en solution, outre l'urée, d'autres matières capables de dégager de l'acide carbonique quand elles sont chauffées en présence d'un alcali.

M. Treskin, qui se proposait spécialement de rechercher jusqu'à quel point la méthode de Bunsen convenait pour le dosage de l'urée dans le sang, a montré qu'au moins la plupart des matières nuisibles, dont il est ici question, étaient absentes de l'extrait qu'il obtenait en précipitant par l'alcool du sang défibriné, chassant

---

[1]) *Compt. rend.*, t. XLIX, p. 164.

le liquide après filtration, reprenant par l'alcool, évaporant, dissolvant le résidu dans l'eau, traitant cette solution par le sous-acétate de plomb, et débarrassant le liquide filtré du plomb en excès à l'aide du sulfure d'ammonium. Parmi les matières auxquelles on connaît la propriété de fournir de l'acide carbonique dans les circonstances données, la créatine seule pourrait se trouver dans l'extrait ainsi préparé. Quant à savoir si sa présence constituerait un obstacle plus ou moins sérieux, c'est un point dont l'examen est abandonné par M. Treskin aux recherches ultérieures.

Dans les essais que j'ai entrepris pour m'éclairer sur la valeur de la méthode de Bunsen, j'ai rencontré tout d'abord une grande difficulté. Après l'exposition à la chaleur, le tube de verre se montrait toujours attaqué, parfois même très fortement, phénomène dont il n'est fait mention par aucun des auteurs que j'ai cités. Pourtant le fait est loin d'être indifférent, car il se forme ainsi du silicate de baryte, qui, traité par l'acide chlorhydrique, fournit du chlorure de baryum. Il en résulte que lorsque le tube, après qu'on en a retiré à l'aide de l'eau la majeure partie du carbonate de baryte et la totalité du chlorure de baryum, est ensuite lavé intérieurement à l'acide chlorhydrique, il se dissout une quantité de chlorure de baryum plus grande que celle qui correspond au carbonate de baryte resté adhérent au verre. Pour juger de l'importance de cette action, je chauffai différents tubes de verre contenant une simple solution ammoniacale de chlorure de baryum, sans urée. Souvent alors il se détachait déjà immédiatement, par la seule action de l'eau de lavage, quelques esquilles du verre attaqué, esquilles qui par conséquent, dans un dosage de l'urée, auraient été calculées comme carbonate de baryte; mais en tout cas le verre cédait de la baryte à l'acide chlorhydrique, ainsi qu'on pouvait s'en convaincre en ajoutant de l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique qui avait servi au dernier lavage du tube.

Dans mes premières expériences, je m'étais servi d'une solution de chlorure de baryum préparée suivant les indications de MM. Schultzen et Nencki, c'est-à-dire, en saturant de $BaCl_2$ une solution concentrée d'ammoniaque. Considérant, toutefois, qu'une réaction alcaline faible est tout ce qu'il faut pour la décomposition

de l'urée, et qu'en outre l'ammoniaque concentrée offre, à raison de son évaporation rapide, l'inconvénient de se prêter très mal à des pesées exactes, je recommençai les essais, en employant une solution concentrée de chlorure de baryum à laquelle il n'avait été ajouté qu'une petite quantité d'ammoniaque. Mais le résultat ne fut guère meilleur. Le verre était attaqué presque aussi fortement que la première fois. C'est ainsi que dans un tube de verre à base de soude, où avaient été chauffés 25 c.c. de solution alcaline de chlorure de baryum, je trouvai 7 mgr. de silicate de baryte, qui se détacha de la paroi lors du lavage à l'eau, tandis que l'acide chlorhydrique, par lequel le lavage du tube fut achevé, donna encore un précipité de 15 mgr. de sulfate de baryte. Dans un dosage d'urée, il en serait résulté pour cette substance une erreur de plus de 6 mgr. Avec le verre à base de potasse, j'obtins des résultats analogues. Les nombres cités furent trouvés en chauffant les tubes à 200°, dans un bain d'huile où ils avaient une position verticale. Lorsque j'employais un appareil dans lequel les tubes étaient placés horizontalement, l'altération du verre était toujours beaucoup plus forte. Il m'est impossible de dire quelle est au juste la cause de cette différence. Dans le premier cas, l'huile ne remplissant pas entièrement le bain, le sommet du tube n'était pas entouré par le liquide, et en conséquence n'atteignait jamais la température indiquée par le thermomètre, qui plongeait dans l'huile. Le liquide à l'intérieur du tube devait donc toujours bouillir, et la tension ne montait jamais aussi haut que dans les tubes couchés, qui étaient complétement enveloppés par l'huile. Dans le premier cas, il était aussi très rare que les tubes éclatassent, tandis que dans le second, cet accident arrivait assez fréquemment. Mais, en aucune circonstance, je n'ai chauffé un tube de verre contenant une solution alcaline de chlorure de baryum, sans que ce tube fût attaqué à un degré plus ou moins fort, et cela, n'importe de quelle manière le liquide eût été rendu alcalin. Mes expériences, à cet égard, confirment entièrement celles de M. Emmerling [1]). Celui-ci a également trouvé

[1]) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CL, p. 257.

que le verre, — celui à base de potasse plus que celui à base de soude, — était déjà attaqué très sensiblement à la chaleur de l'ébullition, tant par la potasse et la soude que par l'ammoniaque, et que l'altération était à peu près indépendante du degré de concentration du liquide.

L'intervention de la chaleur n'est même pas nécessaire pour que le verre soit corrodé par les alcalis. Tous les flacons dans lesquels je conservais des solutions alcalines de chlorure de baryum étaient, au bout de quelque temps, devenus en grande partie opaques. Si le séjour des alcalis purs dans les vaisseaux de verre ne semble par avoir d'effet bien appréciable, cela tient uniquement, je pense, à ce qu'alors l'action se borne à la dissolution d'une très mince couche du verre, ce qui n'altère pas la transparence, tandis qu'en présence de la baryte il se forme un précipité, aussitôt qu'il y a un commencement d'attaque.

M'étant ainsi assuré que la méthode de Bunsen ne donnerait pas non plus des résultats exacts, si le liquide était chauffé dans des tubes de verre, je résolus d'essayer l'emploi du platine. Un tube de ce métal, d'environ 70 c.c. de capacité, fut rempli du liquide à examiner, puis glissé dans un tube de verre, qui, après avoir été scellé à la lampe, fut chauffé dans une position verticale. Pour introduire et retirer le tube de platine, on s'aidait d'un petit crochet, qui allait saisir un œilleton soudé à l'extrémité supérieure du tube.

Je commençai par chauffer à 180°—200°, pendant quatre heures, une quantité connue d'urée pure, avec une solution concentrée de chlorure de baryum additionnée d'ammoniaque. Après le refroidissement, on ouvrait le tube de verre et on en retirait le tube de platine. Le contenu de celui-ci était immédiatement filtré, et, en passant à différentes reprises de l'eau dans le tube, on faisait tomber sur le filtre, autant que possible, le carbonate de baryte cristallin qui s'était formé. Mais toujours il en restait adhérer un peu à la paroi du tube. Lorsque l'eau qui s'écoulait du tube ne donnait plus aucune trace de réaction du chlore, cette portion restée adhérente était dissoute dans HCl, et ensuite dosée à l'état

de sulfate de baryte. Des poids trouvés de carbonate et de sulfate de baryte on pouvait alors déduire par le calcul la quantité d'urée décomposée.

Les premières expériences, que j'exécutai de cette manière, donnèrent un résultat assez satisfaisant. Mais lorsque j'employai une nouvelle solution de chlorure de baryum, qui, de même que la précédente, avait été rendue alcaline par une quantité non mesurée d'ammoniaque, je trouvai constamment une perte de 6 à 10 milligrammes d'urée. On pouvait d'ailleurs s'attendre à éprouver une certaine perte, puisque le carbonate de baryte n'est pas insoluble dans le chlorure d'ammonium, matière qui se forme dans le tube par la réaction du carbonate d'ammoniaque et du chlorure de baryum. Dans les premières expériences il devait donc s'être glissé une cause d'erreur, qui avait donné un excédant, et compensé ainsi la perte due à l'action dissolvante du sel ammoniac. Cette cause, je la trouvai dans la circonstance que le liquide avait absorbé de l'acide carbonique, provenant de la flamme de gaz qui avait servi à sceller le tube. Lorsqu'une solution parfaitement limpide de $BaCl_2$ et NH_3 était versée dans un tube de verre, qu'on scellait aussitôt, le liquide se troublait pendant cette dernière opération, d'autant plus fortement que la flamme avait agi plus près de l'orifice du tube, et que la proportion d'ammoniaque dans le liquide était plus grande.

Je préparai maintenant une solution concentrée de chlorure de baryum, à laquelle j'ajoutai par litre 5 c.c. de solution normale de potasse. Je reconnus que la teneur en alcali de ce mélange n'était pas assez grande pour que pendant la filtration, nécessaire dans le dosage de l'urée, l'acide carbonique absorbé laissât sur le filtre une quantité pondérable de carbonate de baryte. Dans l'opération du scellage du tube, la quantité d'acide carbonique soustraite à la flamme était également peu considérable. Cinq expériences, où les tubes de platine, contenant chaque fois 15 c.c. de la solution barytique, furent traités comme dans un dosage d'urée, me donnèrent de 4 à 7 milligrammes de carbonate de baryte, ce qui répond à 1—2 mgr. d'urée. Cette erreur pourrait d'ailleurs, —

si, à part cela, la méthode avait un grand degré d'exactitude, — être évitée entièrement, en prenant les tubes de verre assez longs pour que la flamme pût toujours être maintenue loin de l'orifice. Mais il s'agissait maintenant de connaître la solubilité du carbonate de baryte dans le chlorure d'ammonium, solubilité sur laquelle je ne pus trouver nulle part quelque indication. Si elle était connue, l'erreur qui en résulte pourrait être calculée pour chaque dosage, à condition, bien entendu, d'empêcher que dans le liquide il n'entre d'autre chlorure d'ammonium que celui fourni par l'urée elle-même. Pour cela, la solution barytique fut rendue alcaline au moyen de la potasse, car il est probable que l'ammoniaque, mise en présence du chlorure de baryum, passe en partie à l'état de sel ammoniac. Sous ce rapport, il n'y avait rien à craindre de la potasse, attendu que le carbonate de baryte ne se dissout pas dans le chlorure de potassium. En cherchant à déterminer la solubilité du carbonate de baryte dans le chlorure ammonique, je n'obtins toutefois que des résultats très variables. Un poids connu de carbonate de baryte sec et parfaitement pur fut chauffé quelque temps, dans un petit verre couvert, avec une quantité mesurée d'une solution de sel ammoniac de richesse connue; après le refroidissement, le liquide fut filtré, et la matière solide lavée, séchée et pesée. Ainsi déterminée, la perte en baryte, dans des circonstances en apparence identiques, n'était pas constante. Des fluctuations encore beaucoup plus fortes se présentaient lorsque je chauffais le carbonate de baryte avec la solution de sel ammoniac dans les tubes de platine, comme pour un dosage d'urée.

Après quelques tâtonnements, je reconnus que la cause de ces irrégularités résidait dans l'action chimique que les deux matières en question exercent l'une sur l'autre. Nous n'avons pas affaire ici à une solution, au sens ordinaire du mot, mais à une double décomposition. Le carbonate de baryte, en contact avec le chlorure ammonique dissous, donne du chlorure de baryum et du carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on distille une solution de sel ammoniac à laquelle on a ajouté un peu de carbonate de baryte, il passe, outre le chlorure d'ammonium, du carbonate d'ammoniaque. Plus on chauffe

longtemps, plus il se dissoudra donc de carbonate de baryte, pourvu seulement que le carbonate d'ammoniaque puisse s'échapper à mesure qu'il prend naissance. Or, tel était le cas quand on chauffait dans les petits verres à précipité, qui étaient couverts, mais non fermés hermétiquement; tel était aussi le cas, mais à un degré beaucoup plus prononcé, quand on se servait des tubes de platine. En effet, comme il a été dit, les tubes ne plongeaient dans le bain que par leur partie inférieure, et leur sommet n'atteignait jamais la température de l'huile, de sorte qu'il se condensait toujours de la vapeur dans le haut du tube de verre. Ce produit de distillation ne retombait pas dans le tube de platine, mais coulait dans l'espace annulaire qui restait entre le verre et le tube métallique. Or ce liquide distillé contenait du carbonate d'ammoniaque, et ainsi il se perdait d'autant plus de carbonate de baryte que, durant le chauffage, les conditions avaient été plus favorables pour la distillation. Si, avant de procéder à la filtration, on reversait dans le tube de platine le liquide distillé, la perte en carbonate de baryte était à peu près constante. Toutefois, il était difficile d'atteindre ainsi un résultat parfaitement exact, attendu que le tube de verre devait être lavé avec beaucoup de soin pour ne retenir aucune trace de carbonate d'ammoniaque, et que, le liquide se trouvant ainsi dilué, il n'était nullement certain que l'état d'équilibre entre les sels dissous, — chlorure d'ammonium, carbonate d'ammoniaque et chlorure de baryum, — fût le même que pour le degré de concentration existant au début de l'expérience, où l'on pouvait partir d'une quantité de liquide mesurée.

L'idée se présentait naturellement, que la solubilité du carbonate de baryte dans le sel ammoniac serait beaucoup moindre si le liquide renfermait déjà une quantité notable de chlorure de baryum, et cette présomption fut complétement vérifiée par l'expérience. Je renonçai pourtant à déterminer cette solubilité d'une manière précise, parce qu'il n'en était pas moins impossible d'atteindre une exactitude absolue dans le dosage de l'urée. Par suite, en effet, de l'évaporation dans le tube de platine chauffé, la solution concentrée de chlorure de baryum y laissait déposer du sel, et

ce sel ne se redissolvait pas immédiatement quand on versait dessus le liquide distillé. Le carbonate d'ammoniaque de ce liquide ne rencontrait donc de nouveau qu'une solution faible de chlorure de baryum, et restait en conséquence, pour une grande partie, dissous sans décomposition. Je parai assez bien à cette difficulté de la manière suivante: après que le produit distillé avait été versé dans le tube de platine, — le liquide occupait alors ordinairement un volume de 30 à 40 c.c., — et avant de procéder à la filtration, je remplissais le tube entièrement avec une solution concentrée de chlorure de baryum.

Les deux erreurs possibles, savoir, l'absorption d'acide carbonique provenant de la flamme et la dissolution du carbonate de baryte par le sel ammoniac, étaient donc rendues très petites: la première, en prenant le tube de verre assez long pour que la flamme restât à une distance convenable de l'orifice, la seconde en reversant dans le tube de platine le liquide distillé, et achevant de remplir ce tube avec du chlorure de baryum en solution concentrée. Quelques dosages d'urée apprirent que les deux erreurs se compensaient presque exactement. De l'urée pure fut chauffée pendant quatre heures, à 180°—200°, avec 20 c.c. d'une solution de chlorure barytique additionnée de potasse (5 c.c. de potasse normale sur 1000 c.c. de solution de $BaCl_2$). Voici les nombres obtenus dans trois cas:

Urée employée.	Trouvé.			Différence.
	Carb. bar.	Sulf. bar.	Urée.	
I. 0,0508 gr.	0,149	0,026	0,0519	+ 1,1 mgr.
II. 0,1015 „	0,249	0,088	0,0983	— 3,2 „
III. 0,0611 „	0,164	0,038	0,0594	— 1,7 „

En somme, il résultait de cet examen, que la méthode de Bunsen, tout en n'étant pas parfaite, pouvait très utilement servir, à condition que les liquides ne continssent, sauf l'urée, aucune autre matière capable de fournir de l'acide carbonique quand on la

chauffe de la manière indiquée. Pour la détermination de l'urée dans le sang et dans les tissus, il importait donc de soumettre à l'analyse un extrait débarrassé autant que possible de matières étrangères. Pour obtenir un pareil extrait, la manière d'opérer de M. Treskin ne me parut pas suffisante. Lui même, d'ailleurs, reconnaît la possibilité de la présence de la créatinine dans le liquide dont il s'est servi.

Je traitai donc des portions de sang et de foie exactement d'après le procédé qui a été décrit plus haut à l'occasion du dosage de l'urée sous forme de nitrate. Le liquide séparé du sulfure de mercure par la dernière filtration, et acidulé au moyen de l'acide acétique, était réduit par l'évaporation à un volume de 40 c.c. environ, puis saturé de chlorure de baryum. Après refroidissement complet, j'ajoutais de la potasse caustique jusqu'à réaction faiblement alcaline, ce qui faisait ordinairement naître un léger précipité. Le liquide était ensuite mesuré et passé à travers un filtre sec. Une portion mesurée du liquide filtré était introduite dans le tube de platine et chauffée de la manière décrite, après quoi le carbonate de baryte formé était déterminé comme il a été dit ci-dessus. La mesure du liquide avant et après la filtration, — en négligeant le volume du précipité, — me parut préférable à la méthode plus exacte mais beaucoup plus longue de M. Bunsen, qui prend le poids du liquide trouble, celui de la portion filtrée de ce liquide et celui du précipité bien lavé. D'abord, le précipité que j'obtenais, après addition de la potasse, était très faible en comparaison du volumineux dépôt qu'une solution barytique alcaline produit dans l'urine, dépôt auquel avait affaire M. Bunsen. Mais, en outre, la poursuite d'une si grande exactitude me paraît entièrement superflue dans ce traitement, qui demande déjà assez de peine et de temps.

Le liquide destiné au dosage de l'urée était ainsi amené autant que possible à l'état d'une solution d'urée pure. On n'y trouvait pas de sucre, même quand il s'agissait d'un extrait du foie; la créatinine avait été enlevée par le précipité mercuriel acide. Le traitement par l'acétate de cuivre, qui n'occasionnait pas le moindre trouble dans le liquide, même après ébullition, prouvait l'absence de la xanthine et de l'hypoxanthine, — matières qui fournissent

de l'acide carbonique quand on les chauffe avec de l'alcali, ainsi que je m'en suis assuré. La leucine ne donne pas d'acide carbonique dans ces conditions, de sorte que je jugeai inutile de rechercher si le liquide contenait encore des traces de cette substance difficile à éloigner. En tout cas, ce ne pouvait être que des traces. Beaucoup d'autres matières, connues ou inconnues, avaient sans doute été entraînées par les différents précipités. Toutefois, il était impossible de deviner quelles combinaison inconnues, capables de donner de l'acide carbonique sous l'action de la chaleur et de la solution barytique alcaline, pouvaient encore se trouver dans le liquide. Je résolus donc de faire à tout hasard quelques dosages et d'en attendre les résultats. Ceux-ci sont résumés dans le tableau suivant. Pour faciliter la comparaison, j'ai mis en regard les nombres, déjà communiqués p. 70, que les mêmes liquides avaient fournis par la précipitation de l'urée sous forme de nitrate.

	Urée en 100 grammes.			
	Sang.		Foie.	
	Bunsen.	Nitr. d'urée.	Bunsen.	Nitr. d'urée.
A. Chien.....	0,039 0,032	0,0199		
B. Chien.....	0,0726 0,085	0,0524 0,0652	0,0494	0,055
C Chien.....	0,0594	0,022 0,026		
D. Chien.....	0,0193 0,014	0,0066	0,026	0,0088
E. Chien.....	0,065	0,0385	0,081	0,0346
F. Cochon.....	0,019	0,018		
G. Cochon.....	0,0167		0,038	0,035 (?)
H. Cochon,.....	0,0175 0,0124		0,040 0,0338	

On voit que, lorsque le même sang a fourni deux dosages, les chiffres obtenus concordent assez bien. Là où les animaux

avaient jeûné avant d'être mis à mort, en D, F, G et H, la proportion d'urée fut aussi trouvée sensiblement la même dans les différentes expériences. Mais l'inégalité entre le sang et le foie des animaux à l'état d'inanition est certainement trop grande. La proportion d'urée dans le sang des chiens en digestion est aussi un peu forte, et précisément alors, en B, on a trouvé pour le foie un chiffre moins élevé. En E, toutefois, où l'animal fut examiné cinq heures après qu'on eut pratiqué sur lui la néphrotomie, la proportion d'urée est de nouveau notablement plus forte dans le foie que dans le sang. Comme on pouvait le prévoir, tous les chiffres, à une exception près (Foie B), sont plus élevés que ceux obtenus par la précipitation du nitrate d'urée. On est presque forcément conduit à penser que chez les animaux à l'état d'inanition le foie contient, en plus grande quantité que le sang, des matières qui, traitées d'après la méthode de Bunsen, donnent, tout comme l'urée, de l'acide carbonique, et qui ne sont précipitées ni par le sous-acétate de plomb, ni par l'acétate de cuivre, ni par le nitrate de mercure à réaction acide, mais bien par ce dernier sel aidé du carbonate de soude; ensuite, que pendant la digestion ces matières augmentent aussi dans le sang, et qu'après la néphrotomie elles s'accumulent en proportion encore plus forte dans le foie; — que, par conséquent, de pareilles matières sont probablement formées par le foie. Je n'ai vu aucun moyen de mettre en évidence le bien ou le mal fondé de cette présomption. Il faudrait, pour cela, pouvoir débarrasser le liquide de toute l'urée qu'il renferme, sans attaquer en même temps ces autres matières inconnues. Au moyen de l'acide nitrique ou de l'acide oxalique, l'urée ne peut être enlevée que partiellement; la détruire en chauffant le liquide après l'avoir rendu alcalin, est tout à fait impraticable ici, et la décomposition de l'urée par l'acide nitreux implique aussi une action si énergique, qu'il est difficile de croire que les matières étrangères n'en éprouvent pas d'altération. J'ai pourtant essayé une fois ce dernier procédé, et j'ai trouvé alors, après la destruction de l'urée, plus de carbonate de baryte que n'en avait fourni une autre portion du même extrait, à laquelle il n'avait pas été ajouté d'acide nitreux. Cela prouve

seulement que l'acide oxydant donnait naissance à des matières qui comptaient l'acide carbonique parmi les produits de leur décomposition sous l'influence de la solution barytique alcaline, ou, plus exactement sans doute, que l'acide en question augmentait la quantité de ces matières. En tout cas, les différences qu'on pourrait trouver de cette manière entre différentes espèces de sang, — par exemple, entre celui de la veine porte et celui de la veine hépatique, — ne nous autoriseraient pas à conclure, avec quelque certitude, l'existence de différences équivalentes entre les proportions d'urée de ces liquides. En conséquence, j'ai renoncé à poursuivre davantage cette recherche, convaincu que la méthode de Bunsen n'était pas propre non plus à donner une réponse décisive au sujet de la quantité exacte d'urée contenue dans les différentes humeurs et les différents organes.

Il restait maintenant encore à essayer trois méthodes de dosage de l'urée, savoir: 1°. la décomposition de l'urée par l'acide sulfurique, et la détermination de l'ammoniaque ainsi formée, procédé de MM. Heintz et Ragsky; 2°. la décomposition par l'hypobromite ou l'hypochlorite de soude, et la détermination de l'azote mis en liberté, moyen indiqué par Davy et, après lui, par MM. Knop et Huefner; 3°. la détermination de l'acide carbonique dégagé par l'urée sous l'influence de l'acide nitreux. Je ne me sentais, toutefois, nullement tenté d'entreprendre ce travail, après ce que j'avais vu des grandes difficultés attachées au dosage indirect de l'urée. Les méthodes en question reposent toutes trois sur des décompositions produites par des agents énergiques, et il ne paraît guère possible, avec nos ressources actuelles, de préparer au moyen du sang ou des tissus une solution d'urée qui ne renfermerait pas encore d'autres matières, susceptibles d'être attaquées en même temps que l'urée, et de fournir alors de l'ammoniaque, de l'acide carbonique ou de l'azote. A ma connaissance, il n'y a que la méthode de Millon qui ait été employée, avec quelques modifications, par M. Gréhant [1]), au dosage de l'urée dans le sang. Cet expérimentateur a traité le sang par l'alcool concentré, a évaporé à siccité le liquide filtré, dissous le résidu dans l'eau

[1]) *Ann. des scienc. natur.*, t. XII, p. 328.

chaude, et soumis la solution ainsi obtenue à l'action du réactif de Millon, consistant en acide nitrique dans lequel a été dissous un peu de mercure métallique. Les gaz dégagés, acide carbonique et azote, étaient recueillis à l'aide de la pompe à mercure, et mesurés. Des volumes trouvés, on déduisait la quantité de l'urée décomposée. M. Gréhant insiste sur la remarque que la méthode porte en elle-même un moyen de contrôle, attendu que, si de l'urée seule a été décomposée, les volumes de l'acide carbonique et de l'azote doivent être égaux. Or, dans toutes ses déterminations, les deux gaz se sont effectivement dégagés en quantités égales. A cela, M. Hoppe-Seyler [1]) oppose que la décomposition de l'urée par l'acide nitreux doit mettre en liberté, pour une molécule CO_2, non-seulement une molécule N_2 de l'urée, mais aussi une molécule N_2 de l'acide nitreux, de sorte que le volume de l'acide carbonique obtenu ne devrait être que la moitié de celui de l'azote. M. Grehant [2]), toutefois, n'admet pas la justesse de cette objection, et donne, pour représenter la décomposition, l'équation suivante:

$$CH_4N_2O + HNO_2 + HNO_3 = CO_2 + N_2 + NH_4NO_3 + H_2O.$$

Mais, en supposant qu'il en soit ainsi, l'azote devrait encore, suivant M. Hoppe-Seyler, se dégager en plus grande quantité, par suite de l'action exercée par le réactif de Millon sur le nitrate d'ammoniaque [3]).

Du reste, quand même la difficulté soulevée par M. Hoppe-Seyler n'aurait aucun fondement, la méthode de M. Gréhant ne pourrait pas encore servir à un examen comparatif exact du sang des divers vaisseaux, parce que le sang se charge très probablement, surtout pendant la digestion, de combinaisons amidées, qui fournissent de l'azote lors du traitement par l'acide nitreux. Dans ce cas, le contrôle disparaît, et la possibilité existe qu'il se dégage de l'acide carbonique n'ayant pas l'urée pour source.

La circonstance que les produits de décomposition de l'urée, de quelque manière qu'ils aient été obtenus, ne portent aucune

[1]) *Jahresber. von* Virchow *und* Hirsch, 1871, p. 111.

[2]) *Compt. rend.*, LXXV, p. 346.

[3]) *Jahresber. von* Virchow *und* Hirsch, 1872, p. 129.

marque de leur origine, en d'autres termes, que ce sont toujours des combinaisons simples, pouvant être fournies tout aussi bien par une foule d'autres matières organiques, — cette circonstance constitue un défaut capital de toutes les méthodes indirectes de dosage de l'urée, qui ont été employées jusqu'à ce jour. J'ai fait quelques essais pour savoir ce que pourrait donner, à ce point de vue, la décomposition de l'urée par voie électrolytique. A ce qu'il m'a paru, l'effet primitif du courant constant est de dédoubler l'urée en acide cyanique et ammoniaque, l'acide cyanique donnant alors naissance secondairement à de l'acide carbonique et à de l'ammoniaque. En tout cas, lorsqu'un courant constant traverse pendant quelque temps une solution acide d'urée, de teneur connue, on obtient une quantité d'acide carbonique qui répond à la quantité d'urée employée. Mais on ne saurait fonder là-dessus une méthode de dosage de l'urée, puisque le dégagement d'acide carbonique, sous l'influence du courant constant, n'est de nouveau rien moins que caractéristique de l'urée. C'est ainsi, par exemple, que parmi les matières dont il peut être ici question, non-seulement la xanthine et l'hypoxanthine, mais aussi la leucine, donnent en abondance de l'acide carbonique quand on les soumet à l'électrolyse. De nouvelles expériences devront apprendre si, comme je l'ai présumé, le produit immédiat de la décomposition est de l'acide cyanique, et s'il n'y aurait pas là une propriété de l'urée pouvant servir de base à une méthode de dosage. Peut-être trouverai-je plus tard l'occasion de faire quelques recherches à ce sujet. Pour le moment, je suis forcé, par différentes raisons, de mettre fin à ce travail.

Il se pourrait aussi que la combinaison d'urée et d'argent, $CO_2,2NHAg$, récemment décrite par M. Mulder [1]), donnât un moyen de séparer et de doser convenablement l'urée. Cette combinaison prend naissance quand on verse de la soude dans une solution d'urée où se trouve déjà du nitrate d'argent. De même qu'on l'a fait jusqu'ici par le nitrate de mercure, on pourrait donc traiter l'extrait contenant l'urée, à reaction d'abord acide, par le nitrate d'argent, et ajouter ensuite de la soude à la solution

[1]) *Ber. der Deutsche Chem. Gesellsch.* 1873, p. 1019.

filtrée. A première vue, il ne semble pas probable que sous ce rapport le composé d'urée et d'argent offre quelque avantage sur la combinaison mercurielle. Pourtant, parmi les propriétés attribuées par M. Mulder à l'urée argentifère, il y en a une qui sera peut-être susceptible d'application utile : c'est la propriété qu'aurait cette matière, chauffée simplement avec de l'eau, de se scinder de nouveau en urée et en oxyde d'argent. S'il était constaté que dans ce traitement toute l'urée précipitée peut être redissoute sans décomposition, on aurait le moyen d'écarter au moins un grand nombre de matières nuisibles, ainsi que l'a déjà fait remarquer M. Mulder lui-même.

Quant à présent, toutefois, je crois être autorisé à conclure que les dosages d'urée dans le sang, et les tissus, exécutés jusqu'ici, ne méritent qu'une confiance très restreinte : les dosages directs, parce que le nitrate et l'oxalate d'urée ne sont pas insolubles dans les acides nitrique et oxalique, même concentrés, et qu'ils sont en outre difficiles à isoler à l'état de pureté ; les dosages indirects, parce que les produits de décomposition qui servent au dosage ne sont pas caractéristiques de l'urée, mais peuvent être également fournis par d'autres matières. De très grandes différences dans les résultats des dosages permettent seules de conclure à des différences réelles dans la proportion d'urée. C'est ainsi qu'il paraît établi : que chez les mammifères, après la néphrotomie, il y accumulation d'urée dans tout le corps, et que par conséquent l'urée, ou du moins la plus grande partie de cette matière, n'est pas formée par les reins ; que la proportion d'urée contenue dans le sang augmente pendant la digestion ; que la proportion d'urée des muscles est, à l'état normal, plus faible que celle du sang, ou que peut-être même, dans le tissu musculaire, — abstraction faite, bien entendu, du sang dont ce tissu est imbibé, — il n'y a pas d'urée du tout ; que par conséquent l'urée ne se forme pas non plus dans les muscles. Mais, quant à savoir où l'urée prend réellement naissance, c'est une question sur laquelle, dans l'état actuel de la science, il n'y a rien de positif à dire.

SUR LA THÉORIE

DE

L'ORIGINE COSMIQUE DE L'AURORE POLAIRE,

PAR

E. H. VON BAUMHAUER.

Malgré mon peu de goût pour les questions de priorité en matière scientifique, je ne puis pourtant pas laisser passer inaperçu un article qui a paru récemment dans les *Astronomische Nachrichten*, t. 84, no. 2010—2012, p. 273 et sq., sous le titre de: *Erweiterungen meiner Hypothese über das Polarlicht*, von H. J. H. Groneman, Lehrer an der Höheren Bürgerschule in Groningen (Holland). Ce travail débute ainsi: „Dans la première année (janvier 1872), n° 5, du recueil périodique hollandais *Isis*, j'ai communiqué pour la première fois, au sujet de la cause de l'aurore polaire, une idée que je crois nouvelle et à laquelle je m'étais déjà attaché depuis longtemps, etc." A la page 276, l'auteur expose ensuite dans les termes suivants cette idée, dont il se dit *l'inventeur*:

„Partant des faits connus, voici maintenant l'hypothèse que j'en ai déduite.

„Après les découvertes récentes de M. Schiapparelli, on ne saurait mettre en doute l'existence de poussières cosmiques de divers degrés de finesse, qui circulent autour du Soleil dans des orbites régulières, avec une vitesse planétaire et peut-être parabolique.

„Lorsque la Terre rencontre de pareils amas, il doit se produire des phénomènes, connus jusqu'ici sous le nom de bolides et d'étoiles filantes, dans lesquels les traînées lumineuses développées par les petites masses isolées sont encore perceptibles à l'oeil séparement.

„Mais rien n'est à priori plus naturel que d'admettre, que la poussière cosmique peut atteindre un tel degré de ténuité et avoir ses particules si rapprochées les unes des autres, qu'il en résulte dans l'atmosphère des dégagements lumineux ayant l'apparence de nuages ou de nappes.

„Les nuages de poussières cosmiques, dont les particules ne diffèrent que par leur grandeur des étoiles filantes et des bolides, se composent, comme le montre l'analyse chimique des météorites, essentiellement de métaux magnétiques, fer et nickel, et en outre d'une quantité de substances, parmi lesquelles il y en a aussi de diamagnétiques. On sait qu'à une température élevée le cuivre et les combinaisons carbonées sont diamagnétiques (Daguin, *Traité de physique*, III, p. 782), et que le diamagnétisme est plus fort dans les matières à l'état pulvérulent (*Ibid.*, p. 782). La Terre peut donc agir comme aimant sur ces particules, de même qu'elle agit sur l'aiguille d'inclinaison, librement suspendue, quel que soit le point, à la surface terrestre ou au-dessus, où cette aiguille se trouve. Qu'on se rappelle maintenant l'expérience bien connue où l'on voit la limaille de fer, répandue à la surface d'une plaque qui recouvre un barreau aimanté, se placer dans certaines directions, de manière à former des faisceaux, qui près des pôles magnétiques s'inclinent vers ceux-ci, tandis qu'au milieu ils sont parallèles à l'axe longitudinal. Il est probable que les particules magnétiques des nuages cosmiques, dont il est ici question, s'arrangent déjà en de pareilles traînées même avant d'atteindre l'atmosphère terrestre. Le phénomène s'accusera surtout au voisinage des pôles magnétiques de la Terre, tandis qu'il sera beaucoup moins appréciable à l'équateur magnétique, et, en un point quelconque, il y aura accord entre la direction de l'aiguille d'inclinaison et la disposition des traînées, de telle sorte que ces dernières, supposées prolongées, devront passer par la direction de l'aiguille. Les oscillations que celle-ci éprouve toujours, lors de l'apparition de l'aurore boréale, seront aussi accompagnées de fluctuations correspondantes dans les traînées ou filaments de particules ferrugineuses."

Avant de se dire *l'inventeur d'une nouvelle hypothèse* il faudrait au moins consulter un peu la littérature du sujet. Que M. Groneman n'ait pas eu connaissance de ma Dissertation publiée en 1844 à Utrecht: *Specimen meteorologico-chemicum de Ortu lapidum meteoricorum*, ni de l'extrait qui en a paru dans les *Scheikundige Onderzoekingen van het Utrechtsch Laboratorium*, t. II, p. 533, 1845

cela pourrait encore se comprendre; ce dernier ouvrage, en effet, était un journal de chimie pure, source à laquelle les physiciens n'ont pas l'habitude de puiser beaucoup. Mais je ne crois pas exagérer en disant que pour eux les Annales de Poggendorff ont toute l'importance d'un recueil officiel, que doit nécessairement compulser celui qui veut s'assurer si une idée, regardée comme nouvelle, n'aurait pas déjà été émise par d'autres. Or, dans ces Annales (1845) t. LXVI, p. 463, M. Groneman trouvera une Note de moi, *Ueber den muthmässlichen Ursprung der Meteorsteine*, où son hypothèse est énoncée dans des termes presque identiques à ceux dont il se sert 30 ans plus tard. Après avoir parlé du rapport d'origine qui existe, à mon avis, entre les planètes, leurs satellites, les astéroïdes ou étoiles filantes, les bolides, les météorites et la lumière zodiacale, que je regardais comme un disque d'astéroïdes ou de matière cosmique entourant le Soleil, je m'exprimais de la manière suivante au sujet de l'aurore boréale:

„Comme nous l'avons déjà fait remarquer ci-dessus, ce ne sont pas seulement des corp solides qui pénètrent dans notre atmosphère, mais aussi des nébulosités de matière non encore condensée. Si maintenant la composition chimique, tant des pierres météoriques que des masses de fer qui ont la même origine, nous autorise à conclure quelque chose quant à la nature des nuages de matière non condensée, il est possible, puisque les pierres météoriques consistent pour une partie notable et les masses ferrugineuses météoriques presque entièrement en fer et en nickel, que ces métaux magnétiques entrent aussi en grande quantité dans la composition des nébulosités météoriques. Que doit-il alors arriver quand une pareille nébulosité, formée pour une bonne part de particules magnétiques, s'approche de la Terre, que nous savons être un grand aimant? Evidemment, les particules seront attirées par les pôles de cet aimant, et, en pénétrant dans notre atmosphère, les éléments métalliques très divisés s'oxyderont avec dégagement de lumière et de chaleur, et donneront ainsi lieu au phénomène que nous connaissons sous le nom d'aurore boréale, mais qui pourrait avec le même droit être appelé aurore australe, puisqu'on l'observe également au pôle sud. A la production de

ce phénomène contribuent sans doute aussi les particules des étoiles filantes que nous voyons se dissiper dans l'atmosphère, ainsi que les grandes nébulosités dont les bolides et les météorites se montrent enveloppés au commencement de leur apparition, et dont on ne retrouve aucune trace lors de la chute des pierres. Cette matière éthérée, d'une ténuité extrême, pourra prendre part à la formation de l'aurore boréale, si elle entre dans la sphère d'attraction des pôles magnétiques, car les observations des voyageurs dans les régions polaires ont suffisamment établi que le siége de l'aurore boréale ne doit pas être cherché aux pôles terrestres proprement dits, mais bien aux pôles magnétiques de la Terre. L'hypothèse qu'il existe des particules métalliques dans les hautes régions de l'atmosphère n'est d'ailleurs pas entièrement dénuée de fondement expérimental. Plus d'une fois on a observé la chute de grêlons à l'intérieur desquels se trouvait un noyau métallique, et je crois que ces cas seraient plus nombreux si on les recherchait avec plus de soin." Après avoir rapporté quelques-unes de ces observations, — entre autres celles de Cosari, qui dans des noyaux de grêlons a trouvé des grains attirables à l'aimant et contenant, d'après l'analyse, du fer et du nickel, — je poursuivais ainsi: „L'identité de ces matières avec celles qui composent la masse des aérolithes ne peut guère être mise en doute. Comme moyen de vérification de cette théorie de l'origine de l'aurore boréale, il serait donc à souhaiter que le sol des régions polaires fût examiné au point de vue de la présence du nickel, car ce métal ne se trouvant pas finement divisé à la surface terrestre, son existence sous cette forme peut être regardée comme l'indice assez certain d'une matière météorique." Plus loin, je reviendrai sur ce dernier point.

Si l'on compare l'explication de l'origine de l'aurore boréale, telle qu'elle a été donnée par M. Groneman en 1874, avec celle que j'ai proposée en 1844, on doit trouver assez étranges, me semble-t-il, les paroles suivantes (Groneman, p. 304): „Mon hypothèse présente quelque ressemblance avec une idée que M. le professeur von Baumhauer a développée dans une lettre à M. H. Sainte-Claire-Deville (*Compt. rend.*, 1872,

p. 683) [1]) où il cherche aussi dans des poussières ferrugineuses cosmiques la cause de l'aurore boréale. Quant à la nature et au mode du dégagement lumineux, et à la position des rayons, l'auteur ne les explique pas, si ce n'est qu'il attribue ces derniers à un rebondissement sur l'atmosphère élastique, et à un écoulement vers le pôle nord ou vers le pôle sud. Cette idée date de 1840, mais elle était tombée dans l'oubli, et a été reproduite en 1872. Mon hypothèse à été publiée pour la première fois, comme il a été dit, en janvier 1872, par conséquent avant la lettre de M. von Baumhauer, qui du reste n'est venue à ma connaissance qu'au mois de décembre 1873. *Examinées attentivement, les deux hypothèses ne montrent qu'une analogie très superficielle.*"

Mais en voilà assez sur cette question de priorité; je n'entends du reste déprécier en rien la manière dont M. Groneman cherche à prouver que les particules ferrugineuses du nuage cosmique, malgré la grande vitesse avec laquelle elles rencontrent la Terre, ont le temps de s'aligner en files sous l'influence du magnétisme terrestre, de sorte qu'elles pénètrent ainsi alignées dans l'atmosphère, ce qui conduit à l'explication des rayons, des stries, des arcs et des *flashes* ou ondulations, que l'on observe dans les manifestations aurorales.

Dans la Note insérée aux *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 680, j'ai déjà dit que les recherches publiées pendant les trente dernières années, bien loin d'avoir ébranlé ma conviction, ont plutôt donné de nouveaux motifs de regarder l'hypothèse, suggérée par moi, comme seule capable de fournir une explication plausible de l'aurore boréale. Je rappelais entre autres: le fait, signalé par M. Heis, à Munster, de l'apparition simultanée de ce phénomène au pôle nord et au pôle sud de la Terre; la confirmation complète, par beaucoup d'observations postérieures, de la liaison que j'avais indiquée, il y a 30 ans, entre l'aurore boréale et les pluies d'astéroïdes; l'influence que l'aurore boréale exerce sur les

[1]) Cette communication, faite à un moment où MM. Silbermann, Tarry et le maréchal Vaillant présentaient à l'Académie des Sciences différentes hypothèses concernant l'aurore boréale, avait pour objet de rappeler l'idée émise par moi longtemps auparavant et de signaler en outre plusieurs faits publiés depuis 1844, qui plaident en faveur de l'origine cosmique de l'aurore polaire.

lignes télégraphiques, influence assez forte pour que les perturbations constatées dans ces fils permettent ordinairement de prédire une manifestation prochaine du phénomène; enfin, et surtout, l'importante découverte résultant des recherches spectroscopiques, lesquelles ont mis hors de doute que la ligne verte observée, tant dans la lumière zodiacale que dans la lumière de l'aurore polaire, appartient au spectre du fer.

Mais, si toutes ces recherches récentes plaident en faveur de l'origine cosmique de l'aurore polaire, elles n'en constituent pourtant pas encore, à mon avis, une preuve péremptoire. La comparaison entre les lignes dessinées par la limaille de fer à la surface d'un aimant, et les rayons et les arcs de l'aurore boréale, ne deviendra une réalité que lorsqu'on aura constaté que sur le grand aimant terrestre il tombe des espaces célestes une poussière magnétique, et lorsque cette poussière aura été recueillie et soumise à l'analyse chimique.

Voilà la preuve sur laquelle j'avais déjà appelé l'attention il y a trente ans. Aussi, lorsque j'appris que M. Nordenskjöld préparait son expédition au pôle nord, je m'empressai de lui écrire, le priant d'examiner, dans les régions les plus septentrionales auxquelles il parviendrait, si le sol ne montrerait pas à la surface une grande quantité de fer, métallique ou déjà oxydé, et surtout si ce fer ne contiendrait pas du nickel. Le fer nickelé, en effet, n'existant nulle part ailleurs à la surface du globe, ou y étant extrêmement rare, sa présence sur de larges espaces ne se concilierait guère qu'avec l'hypothèse d'une origine cosmique; les derniers doutes, qui pourraient subsister à cet égard, seraient levés, dans les régions arctiques, par la circonstance heureuse que le sol y est recouvert d'un tapis blanc de neige, tout comme, dans l'expérience rappelée plus haut, l'aimant est recouvert d'une feuille de papier ou d'une plaque de verre. Les recherches de M. Nordenskjöld ont pleinement confirmé mes prévisions; la lettre que ce savant a écrite du Spitzberg, Mossel-Bay (latitude 79° 53′), le 9 septembre 1872, lettre adressée à M. Daubrée, à Paris, est trop intéressante pour que je ne l'insère pas ici en entier [1]):

[1]) *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 464.

„Je saisis l'occasion du retour de nos navires pour vous faire part d'une observation qui se rattache à une question qui, je le sais, vous intéresse beaucoup.

„Dans le mois de décembre 1871, il est tombé à Stockholm la quantité de neige la plus grande peut-être dont mémoire d'homme ait gardé le souvenir. Il neigea sans discontinuité pendant cinq ou six jours et telle fut cette quantité, qu'on eut à déplorer plusieurs victimes aux environs de la capitale. Pensant que les impuretés flottant dans l'atmosphère avaient dû se déposer avec les neiges des premiers jours, j'ai attendu la fin de leur chute pour recueillir, avec toutes les précautions possibles, les parties superficielles, et je les ai fait fondre pour voir si elles contenaient des parties solides. A mon grand étonnement, je m'aperçus bientôt que la neige ainsi obtenue renfermait une forte quantité de poussière noire comme de la suie et consistant en une substance riche en carbone. Cette substance ressemble tout à fait aux poussières météoriques tombées, en même temps que les météorites proprement dites, à Hessle près Upsal, le 1er janvier 1869. Cette poussière contenait aussi de très petites paillettes de fer métallique.

„Il était possible que la poussière charbonneuse, malgré le soin avec lequel elle avait été recueillie, fût due aux cheminées de Stockholm et que le fer métallique provînt aussi du fer dont sont faits la plus grande partie des toits de cette ville. Cependant, jugeant l'observation digne d'être étudiée, j'écrivis à mon frère, Carl Nordenskjöld, qui demeure dans une partie assez déserte de l'intérieur de la Finlande et qui s'occupe de météorologie, le priant de faire la même expérience. Ayant cherché à éviter les principales causes d'erreur et ramassé la neige dans une plaine entourée de forêts, il obtint aussi une poussière noire qu'il m'envoya. Mes analyses me prouvèrent qu'elle était de la même nature que celle de Stockholm; de l'une comme de l'autre on pouvait extraire, au moyen de l'aimant, des paillettes magnétiques qui, triturées dans un petit mortier d'agate, furent reconnues comme du fer métallique.

„Ayant fait recueiller de la neige pendant le printemps, en deux endroits de la Suède, cette neige me laissa également des paillettes de fer.

„On connaît la propriété que possèdent les vents de transporter les matières à de très grandes distances. Aussi, je me proposai de reprendre cette question dans mon voyage arctique, où les circonstances devaient être plus favorables. A notre premier essai pour pénétrer vers notre station d'hiver, à travers les champs de glace, j'eus une excellente occasion de renouveler cette observation sur une glace flottante; j'observai à sa surface et à quelques centimètres plus bas une poussière grise mêlée de petits grains magnétiques. La neige recueillie dans ces conditions me fournit, après fusion, un résidu peu abondant. La poussière grise consistait, pour la plus grande partie, en diatomées entières ou brisées, et les points noirs, d'une grandeur atteignant un quart de millimètre, contenaient du fer métallique entouré d'oxyde de fer et contenant probablement aussi du charbon. A plusieurs reprises, j'ai constaté la présence du fer métallique, qui se décèle aussi en précipitant le cuivre d'une dissolution de sulfate de ce dernier métal.

„Cette dernière observation me paraît prouver que la neige et la pluie amènent des poussières cosmiques en petites quantités.

„Pendant l'hiver, j'espère pouvoir faire des observations nouvelles, et amasser une assez grande quantité de cette poussière pour en faire une analyse quantitative. Je désire aussi que quelqu'un en France puisse vérifier mes expériences".

Cet espoir de M. Nordenskjöld n'a pas été déçu, et dans une nouvelle lettre à M. Daubrée (*Compt. rend.*, Janv. 1874, t. LXXVIII, p. 236), il communique ces détails remarquables:

„J'ai enfin analysé la substance métallique que j'ai trouvée dans la poussière charbonneuse recueillie sur la glace et la neige pendant la dernière expédition, par 80 degrés de latitude, et en 1870 sur l'Inlandis (mer de glace intérieure de Gröenland). La quantité de substance dont j'ai pu disposer était trop minime pour qu'il pût être question d'une analyse quantitative; mais en dissolvant cette poussière dans l'eau régale, séparant le fer par l'ammoniaque en excès, précipitant les autres métaux avec le sulfhydrate d'ammoniaque, puis traitant le précipité au chalumeau avec du borax, j'ai pu constater *la présence du nickel et du cobalt*. Quant au fer hydraté précipité avec l'ammoniaque, après avoir été de nouveau

dissous dans de l'acide nitrique et précipité avec du molybdate d'ammoniaque, il donne la réaction du phosphore.

„J'ai encore examiné de la grêle tombée à Stockholm l'automne dernier, et j'y ai trouvé de petits grains noirs qui, triturés entre deux mortiers d'agate, donnaient les lames de fer métallique. Malheureusement cette grêle était tombée dans une ville où toutes les maisons sont recouvertes de toits en fer, et je ne mentionne ce fait que pour engager d'autres observateurs à renouveler ces observations dans des conditions plus favorables. Je suis personnellement convaincu que la grêle s'était condensée autour de grains minimes d'une origine cosmique flottant dans l'air, et que ce fer était de la même origine que le fer trouvé dans la neige par moi à Stockholm et par mon frère en Finlande; mais il y a toujours une assez grande différence entre une conviction personnelle et une conviction scientifique; je regarde cependant comme prouvé par toutes ces observations l'existence d'une poussière cosmique tombant imperceptiblement et continuellement, fait d'une importance immense non-seulement pour la physique du globe, mais encore pour la Géologie et les questions pratiques, par exemple pour l'agriculture à raison du phosphore. On trouve quelquefois cette poussière accumulée en assez grande quantité par les torrents glaciaires. Une odeur très désagréable qui caractérisait cette poussière annonçait qu'elle contenait une substance organique sujette à la fermentation, et chose très curieuse, cette substance organique donne avec l'ammoniaque la même solution brun foncé que la matière charbonneuse que laisse le fer d'Ovifak après sa solution dans l'acide nitrique; elle prête aussi la même résistance aux liquides oxydants les plus énergiques".

Les observations spectroscopiques faites pendant cette même expédition du Nord, par MM. Parent et Wykander, indiquent également une connexion entre l'aurore boréale et la matière cosmique qui, dans mon opinion, est l'agent producteur de ce phénomène. M. Nordenskjöld s'exprime à ce sujet de la manière suivante, dans une lettre adressée à M. Daubrée et écrite de Mosselbay, en Mars 1873 [1]):

[1]) *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 188.

„M. le lieutenant de vaisseau Parent et M. le Dr. Wykander se sont occupés de l'étude de l'aurore et de son spectre, et, avec un excellent appareil spectral du baron Wrede, ont déterminé sept lignes spectrales différentes, qui selon l'observation de M. Wykander sont identiquement le spectre de la partie inférieure de la flamme d'une bougie ou d'une lampe à pétrole (spectre de Morren). Cette observation semble indiquer qu'il pourrait exister une certaine relation entre les aurores boréales et la chute de poussière cosmique, contenant carbone, hydrogène, fer métallique, etc., qui tombe avec la neige et dont je vous ai parlé dans ma dernière Lettre. Cette dernière supposition donne peut-être la clef des anomalies observées dans les spectres d'aurores en différents lieux et temps, si l'on suppose que la poussière cosmique qui tombe et qui brûle par la décharge électrique est différente comme le sont elles-mêmes les météorites."

En résumé, il ne peut plus y avoir de doute que de la matière cosmique très ténue, analogue par sa composition à la matière cosmique que nous offrent les météorites, ne soit continuellement jetée sur la Terre. Un point qui paraît également établi par les recherches de M. Nordenskjöld, c'est que la quantité de cette matière qui tombe dans les régions polaires est assez considérable, en tout cas beaucoup plus grande que celle dont sont gratifiées les parties de la surface terrestre plus rapprochées de l'équateur. Dans les régions arctiques, en effet, ce n'est pas exceptionnellement, mais chaque fois que les recherches ont été spécialement dirigées vers ce but, que de la matière cosmique (et notamment du fer nickelé) a été trouvée dans la neige. Aux latitudes plus basses, au contraire, où la neige a été fréquemment examinée, on y a bien rencontré des débris organiques, des particules salines, et autres matières enlevées par le vent, tenues en suspension dans l'atmosphère et précipitées avec la neige; mais jamais on n'y a vu de traces de fer ou de fer nickelé; c'est seulement dans des grêlons, et encore très rarement, que la présence de ces substances métalliques a été signalée.

Ces faits, il est vrai, ne prouvent encore nullement la justesse de mon hypothèse concernant l'origine cosmique de l'aurore polaire; toutefois ils lui donnent, ce me semble, un assez haut degré de probabilité.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

NOTICE SUR LES ELEOTRIFORMES ET DESCRIPTION DE TROIS ESPÈCES NOUVELLES,

PAR

P. BLEEKER.

L'histoire du genre Eleotris est à peu près celle du genre Gobius.

Le genre Gobius, établi en 1738, reçut longtemps toutes les espèces, qui appartiennent maintenant à la famille des Gobioïdes. Les 25 espèces énumérées dans la treizième édition du Systema Naturae, c'est-à-dire un demi-siècle après Artédi, comme des Gobius, avaient pris place, environ un demi-siècle plus tard, dans la grande Histoire naturelle des poissons, comme des espèces de Gobius, de Boleophthalmus, de Periophthalmus, de Sicydium, d'Amblyopus et d'Eleotris; et les espèces découvertes depuis 1789 avaient nécessité en outre l'établissement des genres Gobioides, Apocryptes, Trypauchen et Philypnus, ainsi que des genres, moins généralement admis, Bostrichthys, Taenioides et Asterropteryx. Depuis 1837, cependant, les matériaux nouveaux s'accumulèrent tellement et la connaissance des différences dans l'organisation des centaines d'espèces prit de telles proportions, que, pour les naturalistes qui tenaient compte de l'importance

des caractères observés, le nombre des types génériques à établir fut bientôt plusieurs fois doublé. Dans l'Esquisse d'un système naturel des Gobioïdes le nombre des genres de la famille fut déjà porté à une centaine.

Le genre Eleotris date de l'an 1756. Mais le genre de Gronovius resta longtemps méconnu et confondu avec le genre Gobius, et lorsqu'il reparut enfin, en 1801, dans le Systema posthumum, on l'avait déformé en genre à „pinnae ventrales membranâ connexae". Depuis Gronovius, le nombre des espèces de Gobioïdes à ventrales complètement séparées s'est accru jusqu'à près d'une centaine, et bien qu'il y ait, même de nos jours, des naturalistes qui voient, dans les Eleotris, à peine un sousgenre de Gobius, ou tout au plus un seul genre, l'étude plus approfondie des nombreuses espèces ne pouvait manquer d'y faire reconnaître, comme dans les autres grands groupes de Gobioïdes, bon nombre de genres, très nettement distincts et parfaitement légitimés par l'importance des caractères.

Quoique les genres Bostrichthys (Bostrychus) et Asterropteryx eussent été déjà reconnus par C. Duméril et Rüppell, Valenciennes n'admit à côté des Eleotris que le genre Philypnus, et quinze ans plus tard M. Günther supprima même ce dernier genre, en n'adoptant d'autre coupe générique auprès de l'Eleotris que le genre Asterropteryx, dont toutefois quelques espèces furent reléguées parmi les Eleotris.

Au fur et à mesure que les recherches faites aux Indes dévoilèrent la multiplicité des formes d'Eleotris, prises dans le sens Valenciennésien, je crus ne pouvoir plus les laisser sous une même désignation générique. Je séparai des Eleotris propres les espèces à épine préoperculaire (Culius), à tête dénuée d'écailles et à épine branchiale (Belobranchus), à crêtes du dessus de la tête osseuses et libres (Butis), à corps comprimé en avant et couvert de petites écailles (Valenciennesia = Eleotriodes), et à corps fort mince, à tête et nuque relevées en crête mince et à ventrales à 4 rayons divisés (Oxymetopon).

Depuis, M. Gill alla plus loin, et c'est à sa sagacité qu'on

doit l'indication des genres Ophiocara, Mogurnda, Odonteleotris, Dormitator, Gobiomorphus et Ptereleotris, genres dont j'ai exposé les caractères dans l'Esquisse citée ci-dessus.

En 1865, Kner ajouta aux types connus celui du genre Orthostomus, qui certes n'est pas voisin des Amblyopus, mais bien positivement des Ptereleotris et des Oxymetopon.

Tout récemment, la réexamination des espèces de mon cabinet et de celles du Musée de Leide, jointe à l'étude des auteurs, m'a convaincu que le cadre des genres de la sousfamille des Eleotriformes devait de nouveau être élargi. Je sous-divisai les Eléotriformes en trois groupes, les Eleotrini, Hypseleotrini et Pareleotrini, et j'ajoutai aux genres déjà établis les types Philypnodon, Guavina, Oxyeleotris, Gymneleotris, Gymnobutis, Prionobutis, Odontobutis, Brachyeleotris, Hetereleotris, Amblyeleotris et Pogoneleotris.

La sous-famille des Eléotriformes se compose actuellement, d'après mes recherches, de 27 genres, qui se placent dans les groupes et sous-groupes comme il suit.

Groupe des Eleotrini.

1°. Sous-groupe. *Philypni.* Philypnodon Blkr, Bostrichthys C. Dum., Philypnus Val.

2°. Sous-groupe. *Eleotrii.* Odonteleotris Gill, Eleotris Gron., Guavina Blkr, Oxyeleotris Blkr, Ophiocara Gill, Mogurnda Gill, Culius Blkr, Gobiomorphus Gill, Belobranchus Blkr, Gymneleotris Blkr, Pogoneleotris Blkr.

3°. Sous-groupe. *Butii.* Butis Blkr, Gymnobutis Blkr, Prionobutis Blkr, Odontobutis Blkr.

Groupe des Hypseleotrini.

Dormitator Gill, Asterropteryx Rüpp.

Groupe des Pareleotrini

1°. Sous-groupe. *Brachyeleotrii.* Brachyeleotris Blkr, Hetereleotris Blkr (gen. dubium).

2°. Sous-groupe. *Amblyeleotrii.* Valenciennesia Blkr, Amblyeleotris Blkr.

3°. Sous-groupe. *Ptereleotrii.* Ptereleotris Gill, Orthostomus Kner, Oxymetopon Blkr.

Bien qu'il ne m'ait pas été possible de rapporter positivement toutes les espèces connues à leurs véritables genres, à cause de l'insuffisance des données fournies par les descripteurs, les espèces dont le genre reste encore douteux ne sont qu'en petit nombre. Presque sans exception, toutefois, j'en ai pu indiquer le groupe et l'affinité. D'une seule espèce, l'Eleotris trabeatus Rich., il m'est impossible, pour le moment, de marquer l'affinité, les „Icones Piscium" de Richardson, où l'espèce est figurée, n'étant pas à ma disposition.

L'énumération qui va suivre, résume les rapprochements que j'ai cru pouvoir faire des espèces connues.

Philypnodon Blkr. — 2 espèces. Eleotris nudiceps Cast., an et Eleotris grandiceps Blyth ?

Bostrichthys C. Dum. Gill. = Bostrychus Lac.—1 espèce. Bostrichthys sinensis Gill (= Bostrychus sinensis Lac. = Philypnus ocellicauda et sinensis Rich. = Philypnus ophicephalus Blkr = Eleotris sinensis Günth.)

Philypnus Val. = Lembus Günth. — 4 espèces. Philypnus dormitator Val., Eleotris lembus Günth., Eleotris longiceps Günth., Eleotris lateralis Günth.

Odonteleotris Gill. — 2 espèces. Odonteleotris macrodon Gill (= Eleotris macrodou Blkr), Eleotris canina Blkr.

Eleotris Gron.—11 espèces. Eleotris gyrinus Val., Eleotris smaragdus Val., Eleotris Fornacini Bianc., Eleotris gyrinoides Blkr, Eleotris siamensis Günth., Eleotris picta Kner, Eleotris lineolatus Steind., an et Eleotris maculata A Dum., Eleotris vittata A. Dum. et Eleotris flammans Cant. ?

Guavina Blkr., 1 espèce. Eleotris guavina Val.

Oxyeleotris Blkr. — 7 espèces. Eleotris marmorata Blkr, Eleotris urophthalmus Blkr, Eleotris urophthalmoides Blkr, Eleotris

potamophila Günth., Eleotris polyzonatus Klunz.; an et Eleotris scintillans Blyth et Eleotris cavifrons Blyth?

Ophiocara Gill.— 9 espèces. Eleotris ophiocephalus K. V. H. (= Eleotris margaritacea Val. = Eleotris viridis Blkr), Eleotris porocephalus Val. (= Eleotris porocephaloides Blkr = Eleotris Cantoris Günth.), Eleotris aporos Blkr, Eleotris Hoedti Blkr (= Eleotris Tolsoni Blkr), Eleotris madagascariensis Val., Eleotris Coxii Krefft, Eleotris australis Krefft, Eleotris Lebretonis Steind., Eleotris Richardsonii Steind.

Mogurnda Gill. — 1 espèce. Eleotris mogurnda Rich.

Culius Blkr. — 10 espèces. Culius fuscus Blkr (= Eleotris fusca Günth. = Eleotris melanurus, brachyurus et pseudacanthopomus Blkr = Culius niger Blkr = Eleotris incerta Blyth. = Eleotris Soaresii Playf.), Culius melanosoma Blkr (= Eleotris melanosoma et acanthopomus Blkr), Culius macrocephalus Blkr, Culius oxycephalus Blkr (= Eleotris oxycephalus Schl.), Culius insulindicus Blkr. *nov. spec.*, Culius macrolepis Blkr, *nov. spec.*, Culius perniger Cope, Culius amblyopsis Cope, Eleotris senegalensis Steind., Eleotris daganensis Steind.

Gobiomorphus Gill. — 3 espèces. Eleotris gobioides Val. — an et Eleotris radiata QG. et Eleotris striata Steind.?

Belobranchus Blkr. — 1 espèce. Belobranchus Quoyi Blkr (= Eleotris belobrancha Val. = Belobranchus taeniopterus Blkr).

Pogoneleotris Blkr. — 1 espèce. Eleotris heterolepis Günth.

Gymneleotris Blkr. — 1 espèce. Eleotris seminudus Günth.

Butis Blkr. — 5 espèces. Butis butis Blkr (= Eleotris butis Cant. = Eleotris humeralis Val. = Eleotris melanopterus Blkr), Butis prismaticus Blkr (= Eleotris prismatica Blkr), Butis amboinensis Blkr (= Eleotris amboinensis Blkr), Butis melanostigma Blkr (= Eleotris melanostigma et Wolffii Blkr), Butis gymnopomus Blkr (= Eleotris gymnopomus Blkr).

Gymnobutis Blkr. — 1 espèce. Eleotris gymnocephalus Steind.

Odontobutis Blkr. — 1 espèce. Eleotris obscura Schl.

Prionobutis Blkr.— 3 espèces. Eleotris koilomatodon Blkr (= Eleotris caperatus Cant.), Eleotris dasyrhynchus Günth., Eleotris buccata Day.

Dormitator Gill (= Prochilus Cuv. nec Klein). — 6 espèces. Eleotris maculata Günth. (= Eleotris mugiloides Val.), Eleotris macrolepidota Günth. (= Eleotris tumifrons Val.), Eleotris grandisquama Val., Dormitator microphthalmus Gill; an et Eleotris somnolenta Gir. et Eleotris sima Val?

Asterropteryx Rüpp. (= Hypseleotris Gill). — 10 espèces. Asterropteryx semipunctatus Rüpp., Eleotris cyprinoides Val., Asterropteryx modestus Blkr, Asterropteryx Güntheri Blkr (= Eleotris cyprinoides Günth. nec CV. nec Blkr), Eleotris leuciscus Blkr, Eleotris taenionotopterus Blkr, Eleotris brachysoma Blkr (= Eleotris Swinhonis Günth.), Eleotris brevirostris Steind., Eleotris compressus Krefft; an et Eleotris feliceps Blyth.?

Brachyeleotris Blkr. — 3 espèces. Eleotris cyanostigma Blkr, Brachyeleotris ensifera Blkr, Eleotris prasinus Klunz.

Hetereleotris Blkr (gen. dub.). — 1 espèce. Gobius diadematus Rüpp.

Valenciennesia Blkr (= Valenciennea, Eleotriodes Blkr = Calleleotris Gill). — 9 espèces. Valenciennesia muralis Blkr (= Eleotris muralis Val. = Eleotris lineato-oculatus Kner), Valenciennesia longipinnis Blkr (= Eleotris longipinnis Kner), Valenciennesia sexguttata Blkr (= Eleotris sexguttata Val.), Valenciennesia strigata Blkr (= Eleotris strigata Val. = Calleleotris strigata Gill), Eleotriodes Helsdingenii Blkr, Eleotris Wardii Playf., Valenciennesia sinensis Blkr; — an et Valenciennesia elegans Blkr? et Gobiomorus Lac.....? Jouan (= Valenciennesia melanozona Blkr.)

Amblyeleotris Blkr. — 2 espèces. Eleotris periophthalmus Blkr, Valenciennesia notophthalmus Blkr.

Ptereleotris Gill. — 2 espèces. Eleotris microlepis Blkr, Eleotris heteropterus Blkr.

Orthostomus Kner. — 1 espèce. Orthostomus amblyopinus Kner.

Oxymetopon Blkr. — 1 espèce. Oxymetopon typus Blkr.

Les espèces énumérées, au nombre de presqu'une centaine, ne représentent probablement que la minorité des espèces existantes. Valenciennes, en l'an 1837, ne connaissait encore qu'une vingtaine

d'espèces d'Eléotriformes. M. Günther, en l'an 1861, pouvait déjà porter leur nombre, abstraction faite des espèces nominales, à un peu plus de cinquante, et ce nombre vient d'être presque doublé dans le peu d'années qui se sont écoulées depuis. On peut juger par là de ce que promettent les recherches ultérieures, dans les parages intertropicaux de l'ancien et du nouveau monde.

Des genres énumérés ci-dessus, le Pogoneleotris n'a pas été indiqué dans mes mémoires antérieurs. Je l'établis sur l'Eleotris heterolepis Günth., de Bornéo, et le rapporte au sous-groupe des Eleotrii, où il se distingue par les caractères suivants:

Pogoneleotris Blkr. Caput latum depressum microlepidotum, rostro genisque cirris numerosis. Dentes utraque maxilla pluriseriati, intermaxillares serie externa, inframaxillares serie externa et serie interna ceteris longiores. Dentes canini nulli. Squamae ctenoideae squamulatae. Pinna caudalis acuta. D. 6—13. A. 11.
Sp. typ. *Eleotris heterolepis* Günth.

Je ne connais l'espèce type du genre que par la description de M. Günther, laquelle ne permet pas de définir le genre plus amplement par rapport à la formule de l'écaillure, des rayons branchiaux, etc. Il me paraît voisin des genres Culius et Mogurnda.

Description des espèces nouvelles.

Culius insulindicus Blkr.

Cul. corpore elongato antice cylindraceo postice compresso, altitudine 6 et paulo ad 7 et paulo in ejus longitudine; capite acuto depresso 4 ad 4 et paulo in longitudine corporis; altitudine capitis 2, latitudine capitis $1^3/_5$ ad $1^3/_4$ in ejus longitudine; linea rostro-frontali supra oculos rectiuscula vel concaviuscula rostro convexa; oculis oblique sursum spectantibus, diametro 5 ad 6 in longitudine capitis, diametro 1 ad $1\frac{1}{3}$ distantibus; rostro acuto alepidoto, absque maxilla superiore oculo non longiore, apice ante

oculi partem superiorem sito; maxilla superiore maxilla inferiore breviore sub oculi dimidio posteriore desinente; dentibus maxillis pluriseriatis parvis acutis, intermaxillaribus serie externa ceteris paulo majoribus subaequalibus, inframaxillaribus anterioribus serie externa posterioribus serie interna ceteris majoribus inaequalibus; poris capite conspicuis nullis; genis sulcis 2 longitudinalibus plus minusve conspicuis cristulis 3 ad 5 transversis unitis; spina praeoperculari acuta curvata; regione suboculari alepidota; squamis genis, praeoperculo et operculo minimis, genis et praeoperculo valde deciduis, operculo 15 circ. in serie longitudinali; squamis capite, nucha, regione thoraco-gulari et ventre cycloideis, lateribus et cauda ctenoideis; squamis 40 circ. in serie longitudinali rostrum inter et dorsalem anteriorem, 50 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 11 vel 12 in serie transversali initium analis inter et dorsálem radiosam, 9 circ. in serie transversali paulo ante basin pinnae caudalis; squamis interocularibus et occipitalibus squamis nuchalibus conspicue minoribus, caudalibus lateribus antice conspicue majoribus lateribus medio non vel vix majoribus; appendice anali compressa oblongo-elongata; cauda parte libera non multo minus duplo longiore quam postice alta; pinna dorsali anteriore obtusa corpore duplo vel plus dupo humiliore spinis 2a, 3a et 4a ceteris longioribus; dorsali radiosa dorsali spinosa altiore corpore humiliore, obtusa, postice angulata vel rotundata; pectoralibus obtuse rotundatis capite absque rostro longioribus; ventralibus pectoralibus brevioribus; anali forma, longitudine et altitudine dorsali radiosae subaequali; caudali obtuse rotundata capite absque rostro longiore; colore corpore superne fuscescente, fuscescente-viridi vel roseo-viridi, inferne dilutiore vel ex roseo aurantiaco; iride viridi margine pupillari aurea; pinnis membrana violascente-hyalinis vel fuscis, radiis aurantiacis; dorsali anteriore vittis 2 vel 3 longitudinalibus fuscis; dorsali radiosa, caudali et pectoralibus fusco variegatis, fusco dorsali vittulas longitudinales, pectoralibus et caudali vittulas transversas efficiente; pectoralibus basi superne frequenter macula fusca vel sanguinea.

B. 6. D. 6—1/8 vel 6—1/9. P. 16 vel 17. V. 1/5. A. 1/8 vel 1/9. C. 12/14/10 circ.

Hab. Sumatra (Padang); Singapura; Buru (Kajali); Amboina; Timor (Kupang); in aquis fluvio-marinis.

Longitudo 13 speciminum 62''' ad 114'''.

Rem. L'espèce est voisine, par le nombre des écailles sur une rangée longitudinale du tronc, des Culius oxycephalus, melanosoma et macrocephalus, mais elle est distincte par un nombre moindre d'écailles sur une rangée transversale entre l'origine de l'anale et la seconde dorsale (dans les espèces nommées 14 ou 15). Elle n'a cependant, comme l'oxycephalus, que 9 écailles sur une rangée transversale du milieu de la partie libre de la queue (le melanosoma et le macrocephalus en ont 11 ou 12); mais les écailles caudales ne sont presque pas plus grandes que celles du milieu du tronc, tandis que les écailles de la queue, dans l'oxycephalus, sont beaucoup plus grandes que celles du milieu des flancs.

Culius macrolepis Blkr.

Cul. corpore elongato antice cylindraceo postice compresso, altitudine 5 et paulo in ejus longitudine; capite acuto depresso 4 fere ad 4 et paulo in longitudine corporis; altitudine capitis 1⅔ circ., latitudine capitis 1 2/5 ad 1½ in ejus longitudine; linea rostro-frontali supra oculos concaviuscula rostro convexa; oculis oblique sursum spectantibus, diametro 5 ad 5½ in longitudine capitis, diametro 1½ circ. distantibus; rostro acuto alepidoto absque maxilla oculo non longiore, apice ante oculi partem superiorem sito; maxilla superiore inferiore breviore sub oculi dimidio posteriore desinente; dentibus maxillis pluriseriatis parvis acutis, intermaxillaribus serie externa ceteris paulo majoribus subaequalibus, inframaxillaribus anterioribus serie externa posterioribus serie interna ceteris longioribus inaequalibus; poris capite conspicuis nullis; genis sulcis 2 longitudinalibus cristulis 3 ad 5 transversis unitis; spina praeoperculari curvata; regione suboculari alepidota; genis postice, praeoper-

culo operculoque ubique squamatis, squamis genis et praeoperculo minimis squamis operculo minoribus; squamis 40 circ. in serie longitudinali rostrum inter et pinnam dorsalem anteriorem, 42 ad 45 in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 11 vel 12 in serie transversali initium analis inter et dorsalem radiosam, 8 vel 9 in serie transversali paulo ante basin pinnae caudalis; squamis interocularibus et occipitalibus squamis nuchalibus minoribus, caudalibus squamis lateribus antice paulo majoribus lateribus medio vix ad non majoribus; appendice anali compressa oblongo-elongata; cauda parte libera multo minus duplo longiore quam postice alta; pinna dorsali anteriore obtusa corpore plus duplo humiliore spinis 2ª 3ª et 4ª ceteris longioribus; dorsali radiosa spinosa conspicue altiore corpore humiliore obtusa postice angulata; pectoralibus obtuse rotundatis capite absque rostro longioribus; ventralibus pectoralibus paulo brevioribus; anali forma, longitudine et altitudine dorsali radiosae subaequali; caudali obtuse rotundata capite absque rostro longiore; colore corpore superne rufescente- vel fuscescente-viridi, inferne viridescente-aurantiaco; iride viridi margine pupillari aurea; pinnis membrana fuscescentibus vel purpureis vel violascente-hyalinis radiis aurantiacis; dorsali spinosa vittulis 2 longitudinalibus fuscis; dorsali radiosa et caudali maculis parvis fuscis variegatis, maculis dorsali vittulas longitudinales caudali vittulas transversas efficientibus; pectoralibus basi superne macula fusca vel sanguinea.

B. 6. D. 6—1/8 vel 6—1/9. P. 15 vel 16. V. 1/5. A. 1/8 vel 1/9. C. 11/14/11 circ.

Hab. Amboina, in mari vel in aquis fluvio-marinis.

Longitudo 2 speciminum 70‴ et 81‴.

Rem. Le Culius macrolepis se fait aisément reconnaître par les grandes écailles du tronc. Seule parmi ses congénères, cette espèce n'a que de 42 à 45 écailles sur une rangée longitudinale du tronc. Pour le nombre des écailles sur les rangées transversales elle ressemble à l'insulindicus, mais celui-ci a le corps plus allongé et se distingue aussi par une cinquantaine d'écailles sur une rangée longitudinale.

Asterropteryx modestus Blkr.

Asterropt. corpore oblongo compresso, altitudine 4 ad 4½ in ejus longitudine, latitudine plus quam 2 in ejus altitudine; capite acuto compresso $4^2/_5$ ad 4¾ in longitudine corporis; altitudine capitis $1^2/_5$ ad 1½, latitudine capitis 2 et paulo ad 2⅓ in ejus longitudine; linea rostro-frontali rectiuscula vel concaviuscula; oculis lateraliter spectantibus, diametro 3 ad 3½ in longitudine capitis, minus diametro 1 distantibus; rostro oculo breviore apice ante medium oculum sito; maxilla superiore maxilla inferiore paulo breviore ante oculum desinente; dentibus maxillis pluriseriatis serie externa majoribus gracilibus curvatis mobilibus caninis vel caninoideis nullis; sulco oculo-supra-operculari parum conspicuo; capite lateribus et superne usque inter nares posteriores squamato; squamis genis et capite superne cycloideis, operculo et trunco ctenoideis; squamis 15 circ. in serie longitudinali rostrum inter et pinnam dorsalem anteriorem, 28 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 8 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; appendice anali oblonga apice emarginata; pinna dorsali spinosa obtusa corpore plus duplo humiliore spinis non articulatis gracillimis 2ª et 3ª ceteris longioribus; dorsali radiosa obtusa dorsali anteriore paulo altiore postice angulata; pectoralibus obtuse rotundatis capite absque rostro non longioribus; ventralibus pectoralibus paulo brevioribus; anali obtusa dorsali radiosa vix humiliore postice angulata; caudali obtuse rotundata capite paulo breviore; colore corpore superne roseo-viridi, inferne dilutiore; vitta cephalo-caudali nulla; iride roseo-flavescente; pinnis roseo-flavescentibus vel flavis vittis vel ocellis nullis, pectoralibus tantum basi vittula transversa fuscescente.

B. 6. D. 6—1/9 vel 6—1/10. P. 14. V. 1/5. A. 1/9 vel 1/10 vel 1/11. C. 7/13/5 circ.

Syn. *Eleotris cyprinoides* Blkr, Diagn. n. vischs. Sumatra, Nat. T. Ned. Ind. IV p. 277 (nec Val., nec Günth.).

Hab. Singapura; Sumatra (Benculen); in fluviis et in aquis fluvio-marinis.
Longitudo 3 speciminum 50‴ ad 62‴

Rem. J'ai décrit autrefois cette espèce sur un seul individu décoloré et mal conservé. Deux autres individus, provenant de Singapore, ont permis de mieux l'étudier. Je la crois maintenant distincte de l'Eleotris cyprinoides Val. de l'île de la Réunion. Elle a le corps plus trapu, la tête plus longue et les dorsales et la caudale sans taches ni bandes. L'Eleotris cyprinoides Günth., d'Oualan, n'est probablement ni le cyprinoides de Valenciennes, ni de l'espèce actuelle, et paraît caractérisé par une bande longitudinale noirâtre s'étendant depuis la base de la pectorale jusqu'à la caudale, et par des taches brunes sur la dorsale et sur la caudale. On pourrait nommer cette espèce Asterropteryx Güntheri.

La Haye, Novembre 1874.

GOBIOIDEORUM SPECIES INSULINDICAE NOVAE;

AUCTORE

PETRO BLEEKER.

Gobiopsis oligactis Blkr.

Gobiops. corpore elongato antice cylindrico postice compresso, altitudine 4 et paulo in ejus longitudine absque pinna caudali, 5 et paulo in ejus longitudine cum pinna caudali; capite depresso lato 3⅓ circ. in longitudine corporis absque, 4? in longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1⅔ circ., latitudine capitis 1⅓ circ. in ejus longitudine; linea rostro-frontali convexa; oculis magis sursum quam lateraliter spectantibus, diametro 4½ circ. in longitudine capitis, minus diametro 1 distantibus; rostro convexo oculo breviore, apice ante oculi marginem inferiorem sito; maxillis aequalibus, superiore longe post oculum producta marginem praeoperculi posteriorem attingente, postice ensiformi; labio inferiore, postice praesertim, valde lato; dentibus maxillis pauciseriatis, intermaxillaribus usque ad angulum oris sese extendentibus, inframaxillaribus longe ante angulum oris desinentibus; dentibus utraque maxilla serie externa (intermaxillaribus praesertim) ceteris majoribus, caninis nullis; lingua apice emarginata; capite superne post oculos et lateribus operculo superne tantum squamato, squamis cycloideis; sulco oculo-suprascapulari bene conspicuo; squamis, thoraco-gularibus cycloideis exceptis, ctenoideis, 8 circ. in serie longitudinali

frontem inter et dorsalem anteriorem, 28 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 8 circ. in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis cauda squamis mediis lateribus non majoribus; appendice anali gracili acuta; pinnis dorsalibus non contiguis; dorsali spinosa acuta corpore multo humiliore spinis 2a et 3a ceteris longioribus; dorsali radiosa dorsali spinosa altiore corpore humiliore obtusa convexa; pectoralibus non filosis, obtuse rotundatis, capite absque rostro non brevioribus; ventrali pectoralibus paulo breviore membrana mediana valde tenui, membrana basali parum elevata; anali forma, longitudine et altitudine dorsali radiosae subaequali; caudali . . . . . (ex parte abrupta); corpore superne roseo-viridi vel olivaceo, inferne dilutiore; capite lateribusque punctis nigricantibus vel fuscis sat confertis arenatis; iride violascente-viridi margine pupillari aurea; pinnis flavescentibus vel roseo-flavescentibus.

B. 5. D. 6—1/6 vel 6—1/7. P. 18 vel 19. V. 1/5.5/1. A. 1/6 vel 1/7. C. 5/13/5 circ.

Hab. Amboina; in mari.

Longitudo speciminis unici absque pinna caudali 26‴.

Rem. L'individu décrit, bien que fort petit, n'a pas l'air d'appartenir au jeune âge. Il est fort bien conservé, excepté seulement la caudale, dont la partie postérieure est mutilée. Je n'y vois ni taches ni bandes, soit sur le corps soit sur les nageoires; mais de très-petits points noirâtres, nettement marqués, donnent un aspect sablé à la tête et au tronc vus sous la loupe. L'espèce est bien caractérisée par les six ou sept rayons divisés à la seconde dorsale et à l'anale.

Lophogobius chrysosoma Blkr.

Lophogob. corpore oblongo valde compresso, altitudine 3¾ ad 4 fere in ejus longitudine, latitudine 2 et paulo in ejus altitudine; capite

obtusiusculo convexo $4^2/_5$ ad $4\frac{2}{3}$ in longitudine corporis; altitudine capitis 1 circ., latitudine capitis 2 circ. in ejus longitudine, vertice crista cutanea nulla; linea rostro-frontali convexiuscula; oculis lateraliter spectantibus, diametro 3 circ. in longitudine capitis, diametro $\frac{1}{3}$ circ. distantibus; rostro obtuso oculo plus duplo breviore, apice ante vel infra oculi marginem inferiorem sito; rictu parvo obliquo; maxillis subaequalibus, superiore sub medio oculo desinente; dentibus maxillis pluriseriatis acutis, serie externa intermaxillaribus omnibus ceteris conspicue majoribus conicis aequalibus distantibus, inframaxillaribus dimidio maxillae anteriore tantum ceteris majoribus conicis inaequalibus; caninis nullis; capite superne fronte et vertice squamato, lateribus alepidoto; trunco ubique squamato; squamis capite et trunco ctenoideis, 7 circ. in serie longitudinali regionem interocularem inter et pinnam dorsalem anteriorem, 25 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 7 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis corpore antice, medio et postice subaequalibus; apertura branchiali verticali vix infra basin pinnae pectoralis extensa; appendice anali compressa lata oblonga rotundata; pinnis dorsalibus distantibus; dorsali spinosa acuta corpore duplo circ. humiliore spinis mediis ceteris longioribus; dorsali radiosa spinosa non longiore sed altiore corpore autem paulo humiliore obtusa rotundata; pectoralibus non filosis, obtuse rotundatis, capite non brevioribus; ventrali acutiuscula, capite paulo breviore, membrana media valde tenui, membrana basali elevata; anali forma, altitudine et longitudine dorsali radiosae subaequali; caudali obtusa convexa capite non vel vix longiore; colore corpore aureo-roseo immaculato; iride inferne aurea superne fuscescente; capite vittis 2 latis transversis diffusis fuscis, anteriore suboculari, posteriore operculo-suboperculari; pinnis roseis, dorsali spinosa superne medio macula parva nigricante; dorsali radiosa membrana guttulis fuscis in series 2 vel 1 longitudinales dispositis.

B. 5. D. 6—1/6 vel 6—1/7. P. 17. V. 1/5.5/1. A. 1/6 vel 1/7. C. 6/12/6 circ.

Hab. Borneo (Bandjermasin); Amboina, in fluviis et in mari. Longitudo 4 speciminum 46‴ ad 49‴.

Rem. La seule espèce de Lophogobius de mes collections se fait aisément reconnaître par son corps rose-doré sans taches noirâtres; par l'absence de crête occipitale membraneuse; et par les sept rangées longitudinales d'écailles entre l'anale et la seconde dorsale. Elle est remarquable par l'écaillure du dessus de la tête, où les écailles sont plus grandes que sur la nuque et dont l'écaille impaire située en partie entre les orbites est plus grande encore que ses voisines. — Je ne trouve pas d'indication de l'écaillure de la tête pour ce qui regarde les autres espèces connues du genre Lophogobius, excepté seulement la figure de Pallas du Gobius cyprinoides, où le front et l'occiput sont squammeux comme dans le chrysosoma.

Pseudogobiodon macrochir Blkr.

Pseudogob. corpore oblongo valde compresso, altitudine 3 circ. in ejus longitudine, latitudine 3 circ. in ejus altitudine; capite valde obtuso convexo, 4 et paulo in longitudine corporis, aeque alto circ. ac longo, duplo circ. longiore quam lato; oculis diametro 3 fere in longitudine capitis, diametro ½ circ. distantibus; linea rostro-frontali valde convexa; rostro valde obtuso oculo breviore; maxillis subaequalibus, superiore sub oculi margine anteriore desinente; rictu curvato; dentibus maxillis pauciseriatis parvis acutis, intermaxillaribus serie externa ceteris paulo majoribus conicis aequalibus, inframaxillaribus serie externa ceteris non majoribus; poris capite numerosis regione interoculari ossibusque opercularibus margine elevato erecto subtubulatis; poris praeoperculo inferne longitudinaliter biseriatis; apertura branchiali non usque ante radium pectoralis inferiorem descendente; cute dorso et regione supra-anali striis confertissimis obliquis transversis rugosula; appendice anali oblonga conica acuta; pinnis dorsalibus basi subcontinuis

corpore plus duplo humilioribus; dorsali spinosa radiosa non vel vix humiliore obtusa angulata antice quam medio et postice altiore spinis postrorsum longitudine sensim decrescentibus; dorsali radiosa et anali forma et altitudine subaequalibus postice angulatis, dorsali anali paulo longiore; pectoralibus obtuse rotundatis initium pinnae analis superantibus capite conspicue longioribus; ventrali anum non attingente capite absque rostro non longiore, basi infundibuliformi membrana sat elevata; caudali obtuse rotundata capite non vel vix longiore; colore corpore fuscescente-aurantiaco, pinnis fusco; iride violascente-viridi margine pupillari aurea.

B. 5. D. 6—1/10 vel 6—1/11. P. 16. V. 1/5. 5/1. A. 1/9 vel 1/10. C. 8/14/8 circ.

Hab. Amboina, in mari.

Longitudo speciminis unici 38'''.

Rem. L'espèce actuelle est la seule du genre Pseudogobiodon qui fût connue jusqu'ici. C'est donc cette espèce que j'avais du présenter, dans l'Esquisse d'un système naturel des Gobioïdes, comme le type du genre, et non le Gobius citrinus Rüpp., espèce dont il est bien dit par Rüppell qu'elle n'a point de dents angulaires allongées (verlängerten Eckzähne ou „Canini elongati"), mais où M. Klunzinger a trouvé les canines postsymphysiennes ordinaires du genre Gobiodon.

Gobiodon quinquestrigatus Blkr (nec Blkr, Bijdr. ichth. Boero. Nat. T. Ned. Ind. XI p. 408, nec Günth., Cat. Fish. III p. 87, nec Kner, Fische Novara p. 180).

Gobiod. corpore oblongo compresso, altitudine 3 ad 3½ in ejus longitudine, latitudine 2 et paulo ad 3 in ejus altitudine; capite valde obtuso convexo 4 ad 4⅔ in longitudine corporis, aeque alto circ. ac longo; latitudine capitis 2 ad 2 et paulo in ejus longitudine; oculis diametro 3 ad 4 in longitudine capitis, diametro ½ ad 1 fere distantibus; linea rostro-frontali valde convexa; rostro

valde obtuso oculo breviore; rictu curvato; maxillis subaequalibus, superiore sub medio oculo vel sub oculi dimidio anteriore desinente; dentibus maxillis pauciseriatis seriebus internis minimis, serie externa intermaxillaribus ceteris conspicue majoribus conicis acutis, inframaxillaribus anterioribus ceteris paulo tantum majoribus; caninis maxilla inferiore postsymphysialibus magnis erectis curvatis utroque latere 2 vel 1; poris capite fronte et regione postorbitali bene conspicuis, ceteris non vel vix conspicuis; apertura branchiali non usque ante radium pectoralem inferiorem descendente; appendice anali oblonga conica; pinnis dorsalibus basi continuis; dorsali spinosa dorsali radiosa multo humiliore valde obtusa rotundata medio et postice quam antice altiore; dorsali radiosa corpore duplo vel plus duplo humiliore obtusa convexa; pectoralibus obtuse rotundatis capite non vel vix longioribus; ventrali basi infundibuliformi capitis parte postoculari breviore, membrana basali sat elevata; anali obtusa convexa dorsali radiosa breviore sed non humiliore; caudali obtusa convexa capite breviore; colore corpore profunde vel dilute fusco vel fuscescente-aurantiaco; iride viridescente margine pupillari aurea; operculo superne guttula nigricante nulla; pinnis profunde vel dilute fuscis vel roseis.

Var. corpore antice striis 5 transversis paulo postrorsum descendentibus dilute coeruleis, anterioribus 2 fronto-oculo-maxillaribus, 3a nucho-praeoperculari, 4a nucho-operculari, 5a nucho-thoracica basin pinnae pectoralis secante.

B. 5. D. 6—1/10 vel 6—1/11. P. 17 ad 19. V. 1/5. 5/1. A. 1/8 ad 1/10. C. 5/17/5 circ.

Syn. *Gobius quinquestrigatus* CV., Poiss. XII p. 101 (nec Blkr).
Gobius erythrophaios Blkr, Verh. Bat. Gen. XXII Gob. p. 29.
Gobius ceramensis Blkr, N. bijdr. ichth. Ceram, Nat. T. Ned. Ind. III p. 704.
Gobion erythrophaios Blkr, Bijdr. ichth. Boero, Nat. T. Ned. Ind. XI p. 409 ex parte.
Gobiodon ceramensis Günth., Cat. Fish. III p. 88.

Hab. Borneo; Sumbawa (Bima); Celebes (Bulucomba); Ternata; Buro (Kajeli); Ceram (Wahai); Amboina; Goram; in mari.

Longitudo 126 speciminum 27''' ad 46'''.

Rem. Les espèces de Gobiodon sont probablement assez nombreuses et on en connaît déjà au moins une dizaine. Elles sont toutes de petite taille et aiment les eaux limpides des récifs. Elles se ressemblent beaucoup par la forme ovalaire et fort comprimée du corps, par le profil plus ou moins semi-circulaire de la tête et par presque tous les traits de l'organisation. Pour bien distinguer les unes des autres, il faut avoir recours aux détails de la dentition, à l'extension de l'orifice branchial, à la hauteur relative et à la forme de la première dorsale et aux couleurs. Ces dernières cependant, bien que d'une grande utilité à l'état frais, se changent ou s'effacent souvent par une conservation prolongée dans la liqueur. Il semble aussi que les couleurs, chez quelques espèces, soient sujettes à des variations parfois assez notables, mais il se pourrait bien qu'il y ait eu confusion d'espèces dans les auteurs, et que les variations décrites des couleurs traduisent, en partie au moins, des différences spécifiques. Il est donc essentiel que toutes les espèces connues soient soumises à une révision exacte.

Les nombreux individus que je possède du Gobiodon quinquestrigatus me permettent de constater que les Gobius erythrophaios et ceramensis ne constituent qu'une seule espèce, laquelle me paraît maintenant n'être pas distincte du Gobius quinquestrigatus Val. Sur la plupart de mes individus il n'existe plus rien de bandelettes ou de stries verticales bleuâtres sur la tête, et ne les ayant pas observées non plus sur les individus qu'aux Indes déjà je rapportai au Gobius ceramensis, il paraît probable que souvent ces bandelettes n'existent même pas sur les individus à l'état frais. Chez les individus où les bandelettes sont encore visibles, elles sont constamment au nombre de cinq, les deux antérieures traversant l'œil, la troisième le préopercule, la quatrième l'opercule et la cinquième la base charnue de la pectorale. Sur les individus sans bandelettes l'espèce est toujours reconnaissable par la première dorsale moins haute que la seconde et à épines antérieures plus

courtes que les suivantes, par l'orifice branchial qui ne s'étend pas jusqu'au devant des rayons inférieurs de la pectorale, par la brièveté de la ventrale et par la formule de la seconde dorsale.

M. Klunzinger pense que le Gobius ceramensis Blkr pourrait bien être identique avec le Gobius rivulatus Rüpp. de la Mer rouge, espèce à corps verdâtre couvert de rivulations labyrinthiformes carmines. Je ne puis partager cette opinion, mais je suppose que MM. Günther et Klunzinger ont rapporté au rivulatus des individus d'espèces différentes, et que ceux de M. Günther pourraient bien être le quinquestrigatus. En ce cas, le Gobiodon rivulatus de ces auteurs ne serait qu'une espèce composée. M. Günther, après avoir reproduit les caractères donnés par Rüppell, y ajoute, d'après deux individus à sa disposition: „Brown (in spirits); head lighter with several whitish vertical lines; fins brownish black"; et M. Klunzinger décrit comme de la même espèce des individus à corps et nageoires noires, à corps et nageoires vermeilles, à caudale et anale bordées de noir, à stries verticales sur la tête, à tache noire sur l'opercule, etc. Je ne doute pas que M. Klunzinger aussi a eu sous les yeux différentes espèces, et il me paraît probable que ses individus à „am Kopfe quere Streifen, am obern Winkel des Kiemendeckels ein schwarzer Flecken", sont de l'espèce du Gobiodon hypselopterus.

Le Gobiodon quinquestrigatus Kner me paraît d'une espèce distincte. La description, prise sur des individus provenant de Taïti, parle de dorsales de hauteur presque égale, de bandelettes céphaliques courbées en avant, de bandelettes dorso-ventrales au nombre de huit ou neuf, d'une caudale bordée de blanc, etc. S'il venait à être prouvé que cette espèce est en effet distincte des autres espèces connues, elle pourrait être nommée Gobiodon Kneri.

Gobiodon hypselopterus Blkr.

Gobiod. corpore oblongo compresso, altitudine 3 fere ad 3¼ in ejus longitudine, latitudine 2¾ ad 3 in ejus altitudine; capite

valde obtuso convexo 4 ad 4½ in longitudine corporis, aeque alto circ. ac longo; latitudine capitis 2 circ. in ejus longitudine; oculis diametro 3 ad 3⅓ in longitudine capitis, minus diametro 1 distantibus; linea rostro-frontali valde convexa; rostro valde obtuso oculo breviore; rictu curvato; maxillis subaequalibus, superiore sub oculi dimidio anteriore desinente; dentibus maxillis pauciseriatis, seriebus internis minimis, serie externa utraque maxilla ceteris majoribus et magis distantibus, conicis; maxilla inferiore insuper post symphysin utroque latere caninis 3 vel 4 magnis curvatis distantibus; poris capite, fronte, rostro, periorbitalibus, praeopercularibus et opercularibus bene conspicuis marginibus plus minusve elevatis; poris praeopercularibus biseriatis; apertura branchiali sat longe supra radium pectoralem inferiorem desinente; appendice anali oblonga conica; pinnis dorsalibus basi continuis; dorsali spinosa radiosa non humiliore, corpore minus duplo ad duplo humiliore, acuta, spina 1ª vel spinis 1ª et 2ª subaequalibus ceteris longioribus; dorsali radiosa obtusa convexa; pectoralibus obtuse rotundatis capite paulo longioribus; ventrali basi infundibuliformi, capitis parte postoculari non breviore; anali forma et et altitudine dorsali radiosae subaequali sed ea paulo breviore; caudali obtusa rotundata capite non ad vix longiore; colore corpore pinnisque fusco vel aurantiaco-fusco; iride violascente vel viridescente; operculo superne angulo guttula nigricante; vittulis vel striis corpore antice 4 transversis dilute coeruleis, anterioribus 2 oculo-maxillaribus, 3ª nucho-operculari, 4ª suprascapulo-pectorali basi pectoralis descendente; pinnis dorsali radiosa et anali basi vittula longitudinali coerulea.

B. 5. D. 6—1/10 vel 6—1/11. P. 19 ad 21. V. 1/5.5/1. A. 1/9 vel 1/10. C. 7/15/7 circ.

Hab. Ternata; Buro (Kajeli); Ceram (Wahai); Amboina; in mari.

Longitudo 9 speciminum 27‴ ad 51‴.

Rem. Cette espèce, confondue autrefois avec le Gobiodon erythrophaios Blkr (Nat. T. Ned. Ind. XI p. 409 nec Gobius erythrophaios Blkr, Verh. Bat. Gen. XXII Gob. p. 25), présente le même

système de coloration que le Gobiodon quinquestrigatus Blkr (décrit ci-dessus), mais elle en est bien nettement distincte. Tous mes individus ont les stries ou bandelettes transversales céphalo-thoraciques au nombre de quatre seulement et non de cinq, et tous aussi se font remarquer du premier coup-d'œil par la gouttelette noirâtre sur le haut du bord postérieur de l'opercule. Mais elle diffère encore par des caractères plus essentiels, par le nombre des canines intrasymphysiennes, par la hauteur égale des nageoires dorsales, et par la forme pointue de la première dorsale, dont les épines antérieures sont plus longues que les suivantes.

Ci-dessus, j'ai émis l'opinion que M. Klunzinger a eu sous les yeux des individus de cette espèce, confondus avec le Gobius rivulatus Rüpp.; si cette opinion était reconnue exacte, l'espèce habite aussi la Mer rouge.

Gobiodon erythrospilus Blkr.

Gobiod. corpore oblongo compresso, altitudine 3 fere ad 3⅓ in ejus longitudine, latitudine 3 fere ad 3½ in ejus altitudine; capite valde obtuso convexo 4¼ ad 4½ in longitudine corporis, aeque alto circ. ac longo; latitudine capitis 2 circ. in ejus longitudine; oculis diametro 4 ad 4½ in longitudine capitis, diametro ¾ ad 1 distantibus; linea rostro-frontali valde convexa; rostro valde obtuso oculo breviore; rictu curvato; maxillis subaequalibus superiore sub oculi dimidio anteriore desinente; dentibus utraque maxilla pauciseriatis minimis serie externa seriebus internis minimis majoribus et magis distantibus, conicis; maxilla inferiore insuper intra symphysin utroque latere canino magno erecto curvato; poris fronte, regione periorbitali, praeoperculo operculoque bene conspicuis ex parte margine elevato subtubulatis vel papillaeformibus, praeopercularibus vulgo biseriatis; apertura branchiali usque ante radium pectoralem inferiorem descendente; appendice anali oblonga compressa lata; pinnis dorsalibus basi continuis; dorsali

spinosa dorsali radiosa multo humiliore valde obtusa convexa spinis subposticis ceteris longioribus; dorsali radiosa corpore duplo circ. humiliore obtusa convexa; pectoralibus obtuse rotundatis, capite paulo ad non brevioribus; ventrali capitis parte postoculari paulo ad non breviore basi infundibuliformi; anali forma et altitudine dorsali radiosae subaequali sed ea paulo breviore; caudali obtuse rotundata capite vulgo paulo breviore; colore corpore pinnisque pulchre flavo vel aurantiaco; iride viridescente margine pupillari aurea; capite et regione thoracica vittis 5 transversis carmosinis, vitta anteriore oculo-postmaxillari, vitta 2a praeoperculari, 3a operculari, 4a postbranchiali, 5a basi pinnae pectoralis; guttulis corpore carmosinis in series 7 circ. longitudinales dispositis; pinnis verticalibus violaceo leviter marginatis.

B. 5. D. 6—1/10 vel 6—1/11. P. 19 ad 21. V. 1/5. 5/1. A. 1/9 vel 1/10. C. 5/17/5 vel 7/15/6 circ.

Syn. *Gobius quinquestrigatus* Blkr, Verh. Batav. Gen. XXII Gob. p. 29; Bijdr. ichthyol. Solor, Nat. T. Ned. Ind. V p. 82 (nec CV).

Gobiodon quinquestrigatus Blkr, Bijdr. ichth. Boero, Nat. T. Ned. Ind. XI p. 408; Günth., Catal. Fish. III p. 87 (nec Kner).

Hab. Batu; Cocos (Nova-selma); Sumbawa (Bima); Solor (Lawajong); Timor; Celebes (Kema); Buro (Kajeli); Goram; in mari.

Longitudo 86 speciminum 28‴ ad 48‴.

Rem. L'erythrospilus est une des espèces les plus belles du genre Gobiodon par ses vives couleurs, le corps et les nageoires étant d'un beau jaune, et les bandelettes et les gouttelettes de la tête et du corps d'un beau carmin. Toutes ces couleurs cependant s'effacent plus ou moins complètement par une conservation prolongée dans la liqueur; mais l'espèce continue à être fort bien reconnaissable par la brièveté de la ventrale, par la forme obtuse et par le peu de hauteur de la première dorsale, par l'extension de l'orifice branchial jusqu'au devant des rayons inférieurs de la pectorale et par la formule de la seconde dorsale.

J'ai rapporté autrefois cette espèce au Gobius quinquestrigatus CV, mais j'ai déjà dit que je crois maintenant ce dernier de la même espèce que les Gobius erythrophaios et ceramensis Blkr. Bien que la description du quinquestrigatus par Valenciennes soit très-succincte, il y est parlé d'un corps brunâtre, de nageoires brunes et de cinq lignes étroites verticales blanches, ce qui va parfaitement à bon nombre de mes individus, qui sont manifestement de l'espèce du Gobius erythrophaios d'autrefois.

Ctenogobius grammatogaster Blkr.

Ctenog. corpore elongato, antice compressiusculo, postice compresso, altitudine 4½ ad 5 in ejus longitudine absque, 5⅔ ad 6 in ejus longitudine cum pinna caudali; capite obtuso convexo 4 circ. in longitudine corporis absque, 5 circ. in longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1½ circ., latitudine capitis 2 circ. in ejus longitudine; linea rostro-frontali convexa; oculis oblique sursum spectantibus diametro 3 et paulo in longitudine capitis, minus diametro ⅓ distantibus; regione interoculari medio antice poro parvo; rostro obtuso convexo oculo breviore, apice infra oculi marginem inferiorem sito; maxilla superiore inferiore paulo breviore, sub pupillae parte anteriore desinente; rictu parum obliquo; dentibus maxillis pluriseriatis; dentibus intermaxillaribus serie externa usque ad angulum oris extensa et inframaxillaribus serie externa ante medium maxillae ramum desinente ceteris conspicue majoribus, intermaxillaribus utroque latere subanticis ceteris longioribus caninoideis, inframaxillari postico canino valido retrorsum curvato; dentibus pharyngealibus valde gracilibus rectiusculis apice tantum leviter vel vix curvatis; genis rugis longitudinalibus bene conspicuis; sulco oculo-suprascapulari bene conspicuo antice poro majore orbitae approximato; squamis nuchalibus thoracicisque nullis, gularibus et ventralibus cycloideis, lateribus caudaque ctenoideis; squamis 30 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et

basin pinnae caudalis; 8 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis lateribus postrorsum magnitudine sensim accrescentibus, caudalibus quam lateribus antice conspicue majoribus; appendice anali obtusa brevi; pinnis dorsalibus basi subcontiguis corpore humilioribus; dorsali spinosa obtusa spinis 2a 3a et 4a ceteris longioribus non extra membranam productis; dorsali radiosa postice quam antice non altiore obtusangula; pectoralibus non filosis, obtuse rotundatis, capite paulo brevioribus; ventrali acutiuscula pectoralibus paulo ad non breviore, basi infundibuliformi; anali forma et altitudine dorsali radiosae subaequali sed ea paulo breviore; caudali obtuse rotundata capite paulo ad non breviore; colore corpore roseo-viridi?; iride violascente margine pupillari aurea; vitta sat lata oculo-maxillari fuscescente ante angulum oris; striis 8 circ. transversis parallelis profunde purpureis a mediis lateribus lineam ventralem versus descendentibus, vitta anteriore axillo-ventrali, vittis 2 posterioribus radiis analis anterioribus oppositis; pinnis, ventrali basi et medio albida marginem versus violascente, ceteris roseis vel flavescentibus; dorsali spinosa postice macula fusca, dorsali radiosa et anali fusco tinctis, caudali maculis parvis fuscescentibus in series transversas dispositis.

B. 5. D. 6—1/9 vel 6—1/10. P. 16. V. 1/5. 5/1. A. 1/9 vel 1/10. C. 5/13/4 vel 5/12/5 circ.

Hab. Singapura; in mari.

Longitudo 3 speciminum 52‴ et 53‴.

Rem. Bien que les couleurs de tous les trois individus aient trop souffert pour que j'en puisse donner une description exacte et assez détaillée, on y voit encore très-distinctement les stries transversales pourpre-foncé qui descendent verticalement à des distances égales du haut des flancs vers le ventre. Par ce caractère déjà l'espèce se fait aisément reconnaître, mais la diagnose est facilitée encore par les huit rangées d'écailles entre l'anale et la seconde dorsale, par les 30 écailles sur une rangée longitudinale, etc.

Ctenogobius notophthalmus Blkr.

Ctenogob. corpore elongato antice et postice compresso, altitudine 5⅓ ad 5⅔ in ejus longitudine absque, 7 ad 7⅓ in ejus longitudine cum pinna caudali; capite obtuso convexo 3⅔ ad 4 in longitudine corporis absque, 5 fere ad 5⅓ in longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1½ circ., latitudine capitis 2 fere ad 2 in ejus longitudine; linea rostro-frontali convexa; oculis oblique sursum spectantibus, diametro 3⅓ ad 3²/₅ in longitudine capitis, minus diametro ⅓ distantibus; regione interoculari medio antice poro conspicuo; rostro obtuso convexo oculo breviore, apice ante oculi partem inferiorem sito; maxilla superiore inferiore vix breviore sub oculi dimidio anteriore desinente; dentibus maxillis pluriseriatis; dentibus intermaxillaribus serie externa usque ad angulum oris extensa et inframaxillaribus serie externa ante medium ramum maxillae desinente ceteris longioribus, intermaxillaribus postrorsum longitudine decrescentibus anterioribus utroque latere 3 vel 4 caninoideis, inframaxillari posteriore canino valido retrorsum curvato; dentibus pharyngealibus pluriseriatis gracilibus acutis apice leviter curvatis; praeoperculo inferne papillis conspicuis nullis; genis rugulis longitudinalibus conspicuis; sulco oculo-suprascapulari antice poro conspicuo orbitae approximato; squamis regione posttemporali et nucha conspicuis nullis; squamis thoraco-gularibus et ventralibus cycloideis? lateribus caudaque ctenoideis?; squamis 26 circ.? in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 7 vel 8 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis lateribus postrorsum magnitudine accrescentibus; appendice anali conica gracili; pinna dorsali spinosa acuta vel acutiuscula spinis 2ª 3ª et 4ª ceteris longioribus non vel vix extra membranam productis; dorsali radiosa antice corpore humiliore; postice quam antice altiore, corpore paulo ad non humiliore angulata; pectoralibus non filosis obtusiuscule rotundatis

capite paulo brevioribus; ventrali acutiuscula pectoralibus non vel vix breviore, basi infundibuliformi; caudali obtuse-lanceolata capite longiore; colore corpore roseo-viridi? pinnis flavescente vel flavescente-roseo?; iride inferne aurea superne viridi; trunco vittis 12 ad 14 transversis, purpureis?; dorsali spinosa postice macula nigra; dorsali radiosa superne fusca vel maculis seriatis fuscis; caudali radiis diffuse fuscescente variegatis, basi vitta transversa fusca vel purpurea.

B. 5. D. 6—1/9 vel 6—1/10. P. 16. V. 1/5.5/1. A. 1/9 vel 1/10. C. 6/13/5 circ.

Hab. Singapura; Amboina; in mari.

Longitudo 3 speciminum 56‴ ad 71‴.

Rem. Le Ctenogobius notophthalmus est voisin des Ctenogobius criniger (Gobius criniger Val. = Gobius caninus Playf., nec Val.) et grammatogaster, mais se fait aisément reconnaître par son corps plus allongé, par quelques écailles de moins sur une rangée longitudinale, par la forme et la longueur de la caudale, par la tache noire sur l'arrière de la première dorsale, etc. Bien que les couleurs de mes individus ne se laissent plus bien distinguer, on y voit encore distinctement les bandelettes foncées du tronc. Quant à l'écaillure, il n'en existe plus, sur mes individus, que des vestiges, qui cependant permettent d'en donner la formule avec assez de certitude.

Ctenogobius gracilis Blkr.

Ctenogob. corpore elongato antice compressiusculo postice compresso, altitudine 5⅓ ad 5⅔ in ejus longitudine absque, 7 ad 7½ in ejus longitudine cum pinna caudali; capite obtuso convexo 4 ad 4½ in longitudine corporis absque, 5½ ad 6⅓ in longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1²/₅ ad 1½, latitudine capitis 1¾ ad 2 in ejus longitudine; linea rostro-frontali convexa; oculis oblique sursum spectantibus, diametro 3½ ad 4

in longitudine capitis, minus diametro 1/4 distantibus; regione interoculari medio antice poro conspicuo; rostro obtuso convexo oculo breviore apice infra oculi marginem inferiorem sito; maxilla superiore inferiore paulo breviore, sub medio oculo circ. desinente; rictu parum obliquo; dentibus maxillis pluriseriatis; dentibus intermaxillaribus serie externa usque ad angulum oris extensa et inframaxillaribus serie externa ante medium ramum maxillae desinente dentibus ceteris majoribus, intermaxillaribus utroque latere anticis 4 vel 5 ceteris longioribus caninoideis, inframaxillari postico canino valido retrorsum curvato; dentibus pharyngealibus multiseriatis gracilibus acutis apice leviter curvatis; genis rugulis longitudinalibus conspicuis; sulco oculo suprascapulari conspicuo antice poro majore orbitae approximato; squamis media nucha et thoracicis nullis, gularibus, ventralibus et lateribus antice cycloideis, lateribus postice caudaque ctenoideis?; squamis 36 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 10 vel 11 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis lateribus postrorsum magnitudine accrescentibus cauda quam lateribus medio et antice conspicue majoribus; appendice anali conica gracili acuta; pinnis dorsalibus non contiguis; dorsali spinosa acutiuscula spinis 2ª et 3ª ceteris longioribus interdum in filum breve extra membranam productis; dorsali radiosa antice quam postice humiliore, postice corpore non multo ad non humiliore, angulata; pectoralibus non filosis obtuse rotundatis capite paulo longioribus; ventrali acutiuscula capite paulo breviore, basi infundibuliformi; anali forma et altitudine dorsali radiosae subaequali sed ea paulo breviore; caudali junioribus obtusa convexa aetate provectis vulgo acuta capite paulo ad multo longiore; colore corpore superne roseo-viridi inferne margaritaceo?; pinnis roseo-flavescente?; iride inferne flavescente superne viridi; operculo antice macula violacea vel fusca; cauda media altitudine guttulis 3 ad 5 fuscis in seriem longitudinalem dispositis, posteriore media basi pinnae caudalis; caudali dimidio anteriore guttulis fuscis minoribus parcis in series 4 vel 5 transversas irregulares dispositis, dimidio posteriore punctis

fuscis longitudinaliter seriatis; dorsali spinosa postice vittula oblique fusca; dorsali radiosa postice guttulis fuscis; anali postice fuscescente.

B. 5. D. 6—1/10 vel 6—1/11 vel 6—1/12. P. 16 vel 17. V. 1/5. 5/1. A. 1/9 vel 1/10. C. 6 13/5 circ.

Hab. Singapura; in mari.

Longitudo 65 speciminum 40″ ad 73″.

Rem. Par la formule de l'écaillure et des nageoires le Ctenogobius gracilis est voisin du Ctenogobius frenatus (Gobius frenatus Günth.) de la Nouvelle Hollande, mais celui-ci a le corps beaucoup moins allongé, la tête ne mesurant que 4½ fois dans la longueur de la tête, etc. Mes nombreux individus du gracilis, tous d'une conservation qui laisse beaucoup à désirer, ne permettent d'indiquer, au sujet des couleurs, que ce qu'en dit la description.

Ctenogobius cytindricus Blkr.

Ctenogob. corpore elongato antice cylindraceo postice compresso, altitudine 6 circ. in ejus longitudine absque, 7½ circ. in ejus longitudine cum pinna caudali, capite obtusiusculo convexo 4 circ. in longitudine corporis absque, 5 circ. in longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1⅔ ad 2, latitudine capitis 1⅔ ad $1^4/_5$ in ejus longitudine; linea rostro-frontali parum vel rostro tantum convexa; oculis magis sursum quam lateraliter spectantibus, diametro 3½ circ. in longitudine capitis, minus diametro ⅓ distantibus; regione interoculari medio antice poro conspicuo; rostro obtusiusculo convexo oculo multo breviore apice ante oculi partem inferiorem sito; rictu obliquo; maxilla superiore inferiore paulo breviore sub oculi margine anteriore desinente; dentibus maxillis pluriseriatis; dentibus intermaxillaribus serie externa usque ad angulum oris extensa et inframaxillaribus serie externa ante medium ramum maxillae desinente ceteris longioribus, intermaxillaribus postrorsum longitudine sensim decrescentibus caninis vel caninoideis

nullis, inframaxillari posteriore canino valido retrorsum curvato; dentibus pharyngealibus pluriseriatis gracilibus acutis apice leviter curvatis; praeoperculo inferne margine libero papillis minutissimis crenulato; genis rugulis porosis longitudinalibus bene conspicuis; sulco oculo-suprascapulari conspicuo antice poro majore orbitae approximato; squamis capite nuchaque plane nullis, thoraco-gularibus et ventralibus cycloideis, lateribus caudaque ctenoideis; squamis 26 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 7 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis lateribus antice medio et postice magnitudine subaequalibus; appendice anali conica elongata; pinnis dorsalibus basi subcontiguis; dorsali spinosa corpore non humiliore, spinis 2a et 3a ceteris longioribus, 2a masculis in filum longe extra membranam producta; dorsali radiosa antice corpore humiliore postice corpore non humiliore acuta; pectoralibus non filosis, obtuse rotundatis capite brevioribus; ventrali obtusiuscule rotundata, pectoralibus non breviore, basi infundibuliformi; anali forma et altitudine dorsali radiosae subaequali eaque paulo breviore; caudali obtuse rotundata capite vix breviore; colore corpore roseo-viridi? iride viridescente; pinnis, ventrali fusca, ceteris flavescentibus vel flavescente-roseis?, dorsalibus, anali et caudali fuscescente variegatis, fuscescente caudali vittulas 7 vel 8 transversas efficiente; caudali media basi macula fuscescente majore.

B. 5. D. 6 — 1/8 vel 6—1/9. P. 16. V. 1/5.5/1. A. 1/8 vel 1/9. C. 7/13/5 circ.

Hab. Singapura; in mari.

Longitudo 2 speciminum 51‴ et 70‴.

Rem. Cette espèce est voisine du Ctenogobius gymnauchen Gobius gymnauchen Blkr) du Japon, lequel cependant est encore assez distinct par une ou deux écailles de moins sur une rangée transversale, par un rayon de plus à la seconde dorsale et à l'anale, par une disposition différente des couleurs de la caudale, et puis encore par sa tête qui est moins large et moins haute,

par les dorsales dont les épines (à l'exception de la seconde prolongée en filet) et les rayons sont beaucoup plus longs, etc. Les couleurs de mes deux individus du cylindricus ont trop souffert pour en permettre une description suffisante. Je n'y vois nettement que la tache et les bandelettes caudales.

Acentrogobius leptochilus Blkr.

Acentrog. corpore elongato antice et postice compresso, altitudine 4 circ. in ejus longitudine absque, 5 circ.? in ejus longitudine cum pinna caudali; capite obtusiusculo convexo 3⅓ circ. in longitudine corporis absque, 4 circ. longitudine corporis cum pinna caudali; altitudine capitis 1⅔ circ., latitudine capitis 2 circ. in ejus longitudine; linea rostro-frontali convexa; oculis oblique sursum spectantibus, diametro 4 circ. in longitudine capitis, minus diametro ⅓ distantibus; regione interoculari medio poro conspicuo nullo; rostro obtuso convexo oculo breviore apice ante pupillae partem inferiorem desinente; maxillis subaequalibus, superiore sub oculi margine posteriore desinente; labiis latis membranaceis nec carnosis; dentibus maxillis pauciseriatis; dentibus intermaxillaribus serie externa usque ad angulum oris extensa et inframaxillaribus serie externa ante medium maxillae ramum desinente ceteris longioribus, intermaxillaribus utraqne latere anticis vel subanticis 3 ceteris longioribus caninoideis, inframaxillari postico canino retrorsum curvato; genis rugulis longitudinalibus 2 vel 3 conspicuis; sulco oculo-suprascapulari bene conspicuo poris vel foramine conspicuo nullis; capite superne post oculos et lateribus operculo tantum squamato, squamis cycloideis magnis, operculo 4 vel 5 tantum; squamis nucha, thoraco-gularibus et ventralibus anterioribus cycloideis, lateribus caudaque ctenoideis; squamis 7 in serie longitudinali regionem interocularem inter et dorsalem anteriorem, 28 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 7 vel 8 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis lateribus antice,

medio caudaque subaequalibus; appendice anali oblonga brevi; pinnis dorsalibus non contiguis; dorsali anteriore obtusa corpore multo humiliore spinis 2_a et 3_a ceteris longioribus; dorsali radiosa corpore multo humiliore postice quam antice altiore acutangula; pectoralibus obtuse rotundatis capite paulo brevioribus, non filosis; ventrali obtusiuscule rotundata pectoralibus non breviore, basi infundibuliformi; anali forma, longitudine et altitudine dorsali radiosae subaequali; caudali obtuse? rotundata capite breviore?; colore corpore superne olivascente vel roseo-viridi, inferne dilutiore; iride superne violascente inferne viridi margine pupillari aurea; pinnis roseo-vel flavescente-hyalinis, dorsali anteriore vittis 2 longitudinalibus fuscescentibus et spinam 5_m inter et 6_m ocello magno nigro, dorsali radiosa et caudali radiis punctis fuscis variegatis; anali membrana fusco arenata.

B. 5. D. 6—1/7 vel 6—1/8. P. 18. V. 1/5.5/1. A. 1/6 vel 1/7. C. 9/14/8 circ.

Hab. Amboina, in mari.

Longitudo speciminis unici absque pinna caudali 36‴.

Rem. Cette espèce est remarquable par les grandes écailles fronto-nuchales et operculaires, par la mâchoire supérieure s'étendant jusque sous le bord postérieur de l'orbite, par les larges lèvres membraneuses et non charnues, par le nombre peu considérable des rayons de la seconde dorsale et de l'anale, et enfin par la forme fort comprimée du corps. La caudale étant un peu mutilée, je ne puis en déterminer la longueur et la forme précises, mais du reste l'individu est d'une conservation parfaite.

Acentrogobius oligactis Blkr.

Acentrog. corpore elongato antice cylindraceo postice compresso, altitudine 5 circ. in ejus longitudine absque, 6 circ. in ejus longitudine cum pinna caudali; capite obtuso convexo 3¾ ad 4 in longitudine corporis absque, 4¾ ad 5 in longitudine corporis cum

pinna caudali, altitudine et latitudine capitis 1½ ad $1^3/_5$ in ejus longitudine; linea rostro-frontali convexa; oculis magis sursum quam lateraliter spectantibus diametro 3½ ad 4 in longitudine capitis, maxime approximatis subcontiguis; regione interoculari medio antice poro conspicuo; rostro valde obtuso convexo oculo multo breviore apice ante oculi marginem inferiorem sito; naribus anterioribus brevitubulatis; maxillis subaequalibus, superiore sub medio oculo circ. desinente; rictu obliquo; labiis mediocribus carnosis; dentibus maxillis pluriseriatis; dentibus intermaxillaribus serie externa usque ad angulum oris extensa et dentibus inframaxillaribus serie externa ante medium maxillae ramum desinente ceteris conspicue majoribus, intermaxillaribus utraque latero 3 subanticis ceteris longioribus caninoideis, inframaxillari postico canino valido retrorsum curvato; dentibus pharyngealibus pluriseriatis gracillimis acicularibus apice non ad vix curvatis; genis poris minimis in series longitudinales et transversas dispositis; sulco oculo suprascapulari bene conspicuo, antice poro conspicuo nullo; capite superne post oculos squamato; ceterum plano alepidoto; squamis capite, nucha, regione thoraco-gulari et ventre cycloideis?, lateribus et cauda ctenoideis; squamis 14 circ. in serie longitudinali regionem interocularem inter et dorsalem spinosam, 30 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 8 vel 9 in serie transversali initium pinnae analis inter et dorsalem radiosam; squamis lateribus antice quam lateribus medio et cauda subaequalibus minoribus; appendice anali gracili acuta; pinnis dorsalibus basi non contiguis; dorsali spinosa acuta, spinis 2a et 3a ceteris longioribus interdum in filum extra membranam productis; dorsali radiosa corpore humiliore postice quam antice paulo ad non altiore angulata; pectoralibus filosis, obtuse rotundatis capite paulo brevioribus; ventrali acutiuscula capitis parte postoculari longiore pectoralibus breviore; anali forma dorsali radiosae subaequali sed ea paulo breviore et humiliore; caudali obtusa convexa capite breviore; colore corpore fuscescente; iride violascente-viridi; genis operculisque guttulis parvis fuscis vel purpureis; pinnis dorsalibus, ventrali et anali

fusco-purpureis, pectoralibus et caudali profunde aurantiacis vel aurantiaco-rubris, pectorali basi purpurescente, caudali membrana inter singulos radios maculis parvis nigris 6 ad 8 transversim vittulata.

B. 5. D. 6—1/8 vel 6—1/9 vel 6—1/10. P. 15 vel 16. V. 1/5.5/1. A. 1/8 vel 1/9. C. 5/13/4 circ.

Hab. Singapura, in mari.

Longitudo 3 speciminum 41‴ ad 48‴.

Rem. Les couleurs du corps de mes trois individus ont beaucoup souffert, de sorte que je ne puis pas en donner les détails. Presque toutes les écailles aussi n'y existent plus, mais leurs vestiges sont encore si nettement reconnaissables que j'en ai pu donner sans hésitation les formules.

La Haye, Décembre 1874.

SUR LA

THÉORIE MÉCANIQUE DU SON,

PAR

C. H. C. GRINWIS.

Lorsqu'une onde sonore se propage, l'air est mis dans un état où le travail, dont il est le véhicule, se manifeste sous deux formes différentes. Il contient une certaine quantité d'énergie potentielle, sous la forme d'air comprimé ou raréfié, et une quantité complémentaire d'énergie actuelle, sous la forme de vibrations des molécules d'air. Ces deux quantités réunies forment l'énergie totale du son.

Principalement à raison du frottement mutuel des molécules d'air, et probablement aussi à raison de la résistance de l'éther, une partie de l'énergie du son est continuellement transformée, par un procédé non réversible, en chaleur ou peut-être en quelque autre énergie.

Cette transformation se fera surtout sentir s'il se rencontre des obstacles d'une autre nature, qui entravent l'expansion de l'onde sonore et modifient sa marche. Elle aura lieu là où des corps se trouvent placés sur le chemin suivant lequel le mouvement vibratoire se propage, et où en conséquence le son subit une réflexion partielle; là aussi où l'onde sonore est forcée de passer par des canaux déterminés, à l'entrée et à la sortie desquels elle éprouve nécessairement de la résistance. Il peut alors se produire une

foule de phénomènes complexes, qui rendent extrêmement difficile l'étude mécanique du mouvement sonore.

Mais si l'onde peut s'étendre librement dans l'air, la perte d'énergie sonore sera plus petite, et la modification de l'onde ne deviendra probablement sensible qu'à une assez grande distance de la source du son.

Nous avons alors, au moins approximativement, une action adiabatique: dans la partie de l'onde où l'air est comprimé, il se dégage de la chaleur; mais une quantité équivalente disparaît par raréfaction dans l'autre partie de l'onde, de sorte que la température moyenne de l'air n'est pas altérée par la propagation du son. L'énergie du son se transmet alors sans perte sous les deux formes, qui sont alternativement converties l'une dans l'autre.

Comme première approximation vers la réalité, l'étude attentive de ce cas hypothétique a une valeur qu'on ne saurait méconnaître: car, d'une part, on n'est pas encore parvenu à traiter la théorie mécanique du son d'une manière plus approfondie, en tenant compte des résistances et de la dissipation de l'énergie; et d'autre part, la méthode approchée, dont il est ici question, est la seule qui fournisse en maint cas une base solide pour cette théorie acoustique plus complète, qui est réservée à l'avenir. Elle donne surtout, au sujet de l'intensité du son dans les différents points de l'espace, des vues plus nettes et des définitions plus rigoureuses que ne peut le faire toute autre manière de traiter la question.

De ce qui a été dit plus haut, il résulte toutefois que dans la théorie du son il se présente une foule de circonstances où, à moins de considérer de plus près le côté proprement physique du phénomène, on est arrêté dès les premiers pas.

Sous ce rapport, l'étude purement dynamique pourra encore avoir l'utilité spéciale de fixer l'attention sur ces différences dans la propagation du son et de les faire ressortir avec plus de netteté.

Examinons donc, en premier lieu, comment l'énergie du mouvement sonore s'étend, sous ses deux formes essentielles, dans l'air libre, et étudions ensuite la propagation à travers un canal cylindrique.

Avant tout, il est nécessaire de trouver des expressions propres à représenter l'énergie actuelle et potentielle d'une masse d'air vibrante.

Comme l'on sait, le mouvement du son dans l'air est d'une nature telle, qu'il possède un potentiel de vitesse. Soit ψ ce potentiel pour une source sonore occupant un petit espace, et N la normale à la surface

$$\psi = \text{constante},$$

si alors ϱ représente la densité dans un volume d'air dv, ϱ_0 la densité normale, γ la condensation, de sorte qu'on ait

$$\varrho = \varrho_0 (1 + \gamma),$$

l'énergie actuelle ou de mouvement T, dans le volume v, sera déterminée par la force vive de la masse d'air contenue dans ce volume; par conséquent:

$$T = \tfrac{1}{2} \int \varrho \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 dv$$

$$= \tfrac{1}{2} \varrho_0 \int (1 + \gamma) \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I).$$

Quant à l'énergie potentielle E, celle de compression ou de dilatation de l'air, elle demande un calcul un peu plus long.

Elle est déterminée par le travail nécessaire pour effectuer cette compression ou cette dilatation d'une manière adiabatique, c'est-à-dire, sans perte ni gain de chaleur. Comme il ne s'agit pas ici de l'énergie absolue, mais seulement de celle de la compression ou de la dilatation, il faut prendre, pour chaque masse d'air, la valeur absolue de l'énergie potentielle de cette masse sous la pression existante p, diminuée de l'énergie potentielle que cette même masse possède sous la pression normale p_0.

Si donc γ est la condensation dans un volume $S = v$ sous la pression p, on peut penser que la masse d'air contenue dans cet espace occupait antérieurement, sous la pression normale, un volume $S + V = v_0$, et nous avons:

$$\gamma = \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0} = \frac{S + V - S}{S} = \frac{V}{S}.$$

Si, en outre, $k^1 = \frac{C}{c}$ représente le rapport des deux chaleurs spécifiques, et qu'on pose $k^1 - 1 = \lambda^1$, l'énergie qu'il s'agit de déterminer pour le volume v sera représentée par

$$E = \int_{V+S}^{S} -(p - p_0)\, dv = \int_{S}^{S+V} (p - p_0)\, dv = \int_{S}^{S+V} \left(v_0{}^{k^1} p_0 \frac{dv}{v^{k^1}} - p_0\, dv\right)$$

$$= \frac{v_0{}^{k^1} p_0}{k^1 - 1} (v^{1-k^1} - v_0{}^{1-k^1}) - p_0 V = \frac{v_0 p_0}{\lambda^1} \left(\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma^1} - 1 \right) - p_0 V =$$

$$= \frac{p_0 (V + S}{\lambda^1} \{(1 + \gamma)^{\gamma^1} - 1\} - p_0 V,$$

c'est-à-dire, en nous bornant aux secondes puissances de γ,

$$E = \frac{k^1 p_0}{2} \frac{V^2}{S} = \frac{k^1 p_0}{2} \gamma^2 S.$$

Mais, quand a représente la vitesse du son, on a $a = \sqrt{\frac{p_0 k}{\varrho_0}}$; nous obtenons donc, pour l'énergie potentielle dans le volume v, cette formule analogue à (I):

$$E = \frac{a^2 \varrho_0}{2} \int \gamma^2\, dv \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(II)}.$$

Comme γ entre ici à la seconde puissance, cette formule s'applique aussi bien à la condensation qu'à la dilatation. La détermination de

$$\gamma = -\frac{1}{a^2} \frac{d\psi}{dt}$$

indique chaque fois à quel cas nous avons affaire.

L'énergie totale U du son, telle qu'elle existe dans un volume d'air v, est donc déterminée par l'équation

$$U = T + E$$

$$= \tfrac{1}{2} \varrho_0 \int \left((1 + \gamma) \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 + a^2 \gamma^2 \right) dv \quad \ldots\ldots \text{(III)}.$$

Dans les cas ordinaires, γ et les coefficients différentiels partiels de ψ par rapport aux coordonnées peuvent être regardés comme des petites grandeurs du même ordre, de sorte que, en nous bornant, de même que pour E, aux grandeurs de l'ordre γ^2, nous obtenons:

$$T = \tfrac{1}{2}\varrho_0 \int \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 dv \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(IV)}.$$

et

$$U = \tfrac{1}{2}\varrho_0 \int \left\{\left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 + \frac{1}{a^2}\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2\right\} dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(V)}.$$

Prenons maintenant le mouvement sonore développé dans l'air par un ton *uniformément soutenu* de n vibrations par seconde, et voyons ce que les deux formes d'énergie de ce mouvement deviennent dans deux cas spéciaux.

1°. Le son se propageant librement dans l'air.

Admettons de nouveau que la source sonore occupe un petit espace, d'où s'étendent des ondes sphériques.

Nous avons alors pour le potentiel du mouvement sonore, à la distance v du centre et après le temps t,

$$\psi = C\,\frac{\cos k(r - at)}{r}$$

où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ étant la longueur d'onde, et C une constante, qui est une fonction directe de ce qu'on pourrait appeler l'intensité du son.

Comme d'ailleurs

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{ka}{r}\,C \sin k(r - at),$$

on a donc pour l'énergie potentielle:

$$E = \tfrac{1}{2}\varrho_0 k^2\, C^2 \int \sin^2 k(r - at)\frac{dv}{r^2}.$$

Déterminons maintenant E pour l'espace compris entre deux sphères de rayons r et $r+\lambda$; il vient, attendu que $dv = 4\pi r^2 dr$,

$$E = 2\pi \varrho_0 k C^2 \int_r^{r+\gamma} sin^2 k(r-at)\, d\, k(r-at).$$

Pour l'expression intégrale on a

$$\tfrac{1}{2}\left\{-sin\, k(r-at)\, cos\, k(r-at) + k(r-at)\right\}_r^{r+\gamma}$$

$$= \left\{-\tfrac{1}{4} sin\, 2k(r-at) + \tfrac{1}{2} k(r-at)\right\}_r^{r+\gamma} = \tfrac{1}{2} k(r-at)^{r+\gamma}$$

$$= \tfrac{1}{2} k\lambda = \pi,$$

et par conséquent

$$E = 2\pi^2 \varrho_0 k C^2 = \frac{4\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2 \quad \ldots\ldots\ldots (1).$$

Pour la détermination de T, il est nécessaire que la formule (IV) soit transformée.

Si ds est un élément de la surface de l'espace dont dv forme l'élément de volume, et si par $\Delta^2 \psi$ nous entendons l'expression abrégée ordinaire pour

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} + \frac{d^2 \psi}{d y^2} + \frac{d^2 \psi}{d z^2}$$

on a, conformément au théorème de Green [1]):

$$\int \psi \Delta^2 \psi\, dv = \int \psi \left(\frac{d\psi}{dN}\right) ds - \int \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 dv.$$

Or, comme dans les points de l'espace où il n'y a pas de source sonore [2])

$$\Delta^2 \varphi + k^2 \psi = 0,$$

il suit

$$-k^2 \int \psi^2\, dv = \int \psi \left(\frac{d\psi}{dN}\right) ds - \int \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 dv$$

---

[1]) *Voir* mon Mémoire sur la théorie des résonnateurs. *Arch. néerl.*, t. VIII, p. 417.

[2] *Voir* Helmholtz, Borchardt *Journal*, t. LVII, p. 15.

et par conséquent

$$T = \tfrac{1}{2}\varrho_0 \int \psi \left(\frac{d\psi}{dN}\right) ds + \tfrac{1}{2}\varrho_0 k^2 \int \psi^2 dv \quad . \; . \; . \; (VI).$$

Déterminons maintenant T pour le même espace de ci-dessus, savoir entre les surfaces sphériques r et $r + \lambda$.

De la valeur donnée de ψ, il suit:

$$\frac{d\psi}{dN} = \frac{d\psi}{dr} = -C\,\frac{kr\sin k(r-at) + \cos(kr-at)}{r^2}.$$

ψ et $\frac{d\psi}{dr}$ étant d'ailleurs constants pour chacune des surfaces sphériques, la première partie de T devient r étant très grand par rapport à λ

$$\tfrac{1}{2}\varrho_0 \int \psi \left(\frac{d\psi}{dN}\right) ds = 2\pi\varrho_0 C \left\{ -\cos k(r-at) \left(\frac{kr\sin k(r-at) + \cos k(r-at)}{r}\right)\right\}_r^{r+\lambda}$$

$$= \pi\varrho_0 C^2 \left\{ -\frac{kr\sin 2k(r-at) + 2\cos^2 k(r-at)}{r}\right\}_r^{r+\lambda} = 0.$$

Pour la seconde partie de T il vient, puisqu'on a encore $dv = 4\pi r^2 dr$,

$$2\pi\varrho_0 k C^2 \int_r^{r+\lambda} \cos^2 k(r-at)\, d.\, k(r-at)$$

$$= 2\pi\varrho_0 k C^2 \left\{ + \tfrac{1}{4}\sin 2k(r-at) + \tfrac{1}{2}k(r-at)\right\}_r^{r+\lambda}$$

$$= 2\pi^2 \varrho_0 k C^2 = \frac{4\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2;$$

par conséquent

$$T = \frac{4\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

et

$$U = E + T = \frac{8\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (3).$$

Des équations (1),(2)et (3) nous déduisons des résultats importants.

1°. L'énergie pour des grandes distances du centre se montre constante dans chaque onde sphérique.

2°. Il se présente ici ce cas remarquable, que l'énergie totale est partagée également entre les deux formes sous lesquelles elle se manifeste.

Ces deux résultats subsistent pour un instant quelconque, de sorte qu'il entre toujours autant d'énergie à la face interne de l'onde qu'il en sort à la face externe.

Voyons maintenant ce que devient l'énergie pour des espaces annulaires plus petits que celui d'une onde.

Pour une couche élémentaire, la formule (IV) donne

$$dU = 2\pi\varrho_0 r^2 \left\{ \left(\frac{d\psi}{dr}\right)^2 + \frac{1}{a^2}\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 \right\} dr,$$

c'est-à-dire,

$$dU = 2\pi\varrho_0 C \left\{ \frac{(kr\sin k(r-at)+\cos k(r-at))^2 + k^2r^2\sin^2 k(r-at)}{r^2} \right\} dr$$

$$= 2\pi\delta_0 C^2 \left\{ \frac{1 + kr\sin 2k(r-at) + (2k^2r^2-1)\sin^2 k(r-at)}{r^2} \right\} dr$$

$$= 2\pi\varrho_0 C^2 \left\{ \frac{1}{r^2} + \frac{2}{r}\frac{\pi}{\lambda}\sin 2k(r-at) + \left(\frac{8\pi^2}{\lambda} - \frac{1}{r^2}\right)\sin^2 k(r-at) \right\} dr \quad (4).$$

Cette formule montre clairement que l'énergie n'est *pas* constante dans chaque couche élémentaire; elle est fonction tant de r que de t.

Cherchons ensuite comment l'énergie est répartie dans des parties proportionnelles de l'espace occupé par une onde r étant toujours très grand par rapport à λ; comme point de départ, il est naturel de prendre ici l'espace de $\frac{1}{4}$ d'onde.

Les formules antérieures donnent alors:

$$E = \pi\varrho_0 k C^2 \int_r^{r+\lambda} \sin^2 k(r-at)\, dk(r-at);$$

pour l'intégrale, il vient

$$\left\{-\frac{1}{4}\sin 2\,k\,(r-a\,t)+k\,(r-a\,t)\right\}_{r}^{r+\frac{\lambda}{4}}$$

ou

$$\frac{1}{2}\sin 2\,k\,(r-a\,t)+\frac{\pi}{4};$$

donc, pour les quatre parties d'une onde, comptées à partir du centre:

$$\left.\begin{aligned}
E_1 &= \frac{2\,\pi^2\,\varrho_0}{\lambda}\,C^2\left\{\frac{\pi}{2}+\sin 2\,k\,(r-a\,t)\right\}\\
E_2 &= \frac{2\,\pi^2\,\varrho_0}{\lambda}\,C^2\left\{\frac{\pi}{2}-\sin 2\,k\,(r-a\,t)\right\}\\
E_3 &= \frac{2\,\pi^2\,\partial_0}{\lambda}\,C^2\left\{\frac{\pi}{2}+\sin 2\,k\,(r-a\,t)\right\}\\
E_4 &= \frac{2\,\pi^2\,\varrho_0}{\lambda}\,C^2\left\{\frac{\pi}{2}-\sin 2\,k\,(r-a\,t)\right\}
\end{aligned}\right\}\quad\ldots\ldots(5)$$

d'où il suit que E a une valeur constante dans un demi-espace d'onde, mais que, dans les quarts successifs de l'espace d'une onde, sa valeur change avec le temps.

Nous trouvons de même:

$$T=2\,\pi\,\varrho_0\,C^2\left\{-\cos k\,(r-a\,t)\left(\frac{k\,r\sin k\,(r-a\,t)+\cos k\,(r-a\,t)}{r}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{4}\,k\sin 2\,k\,(r-a\,t)+\tfrac{1}{2}\,k^2\,(r-a\,t)\right\}_{r}^{r+\frac{\lambda}{4}};$$

ou

$$T=\pi\,\varrho_0\,C^2\left\{-\frac{1}{2}\,k\sin 2\,k\,(r-at)-\frac{2}{r}\cos^2 k\,(r-at)+k^2\,r-at)\right\}_{r}^{r+\frac{\lambda}{4}}$$

par conséquent, pour les quarts successifs de l'espace d'une onde:

$$
\left.
\begin{aligned}
T_1 &= \frac{2\pi^2 \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ \frac{\pi}{2} + \sin 2k(r - at) \right\} \\
T_2 &= \frac{2\pi^2 \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ \frac{\pi}{2} - \sin 2k(r - at) \right\} \\
T_3 &= \frac{2\pi^2 \varrho_2}{\lambda} C^2 \left\{ \frac{\pi}{2} + \sin 2k(r - at) \right\} \\
T_4 &= \frac{2\pi^2 \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ \frac{\pi}{2} - \sin 2k(r - at) \right\}
\end{aligned}
\right\} \quad \ldots\ldots (6)
$$

et, ici également, on voit que la valeur de l'énergie est constante pour chaque moitié d'espace d'onde, variable pour chaque quart.

Pour l'énergie totale $U = E + T$, nous avons:

$$
\left.
\begin{aligned}
U_1 &= \frac{2\pi^2 \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ \pi + 2 \sin 2k(r - at) \right\} \\
U_2 &= \frac{2\pi^2 \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ \pi - 2 \sin 2k(r - at) \right\} \\
U_3 &= \frac{2\pi^2 \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ \pi + 2 \sin 2k(r - at) \right\} \\
U_4 &= \frac{2\pi^2 \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ \pi - 2 \sin 2k(r - at) \right\}
\end{aligned}
\right\} \quad \ldots\ldots (7)
$$

En représentant donc par U_0 l'énergie d'une onde entière, la quantité d'énergie contenue dans $\frac{1}{4}$ d'onde est toujours comprise entre

$$\left(1 + \frac{2}{\pi}\right)\frac{U_0}{4} \text{ et } \left(1 - \frac{2}{\pi}\right)\frac{U_0}{4}$$

ou entre

$$1{,}64 \left(\frac{U_0}{4}\right) \text{ et } 0{,}36 \left(\frac{U_0}{4}\right)$$

c'est-à-dire, entre

$$\frac{5}{3}\left(\frac{U_0}{4}\right) \text{ et } \frac{1}{3}\left(\frac{U_0}{4}\right)$$

De (5) et (6) il suit, en outre, que les changements de E et de T ne sont pas aussi grands que ceux de U.

Le résultat que nous avons trouvé pour l'onde entière, à savoir, que les deux sortes d'énergie y existent à chaque instant en quantités égales, s'applique aussi à la demi-onde, mais non au quart de l'espace d'une onde.

L'intensité du son en un point quelconque de l'espace, *déterminée par l'énergie dans l'unité de volume*, est, d'après ce qui précède, toujours inversement proportionnelle au volume que l'onde sonore occupe à la distance où le point se trouve.

Calculons cette grandeur. Pour le volume de la première sphère, à partir du centre, nous avons

$$\tfrac{4}{3}\lambda^3\pi,$$

ou, posant $\frac{4}{3}\pi = \alpha$,

$$\alpha\lambda^3;$$

pour la 1ère onde suivante : $\alpha((2\lambda)^3 - \lambda^3) = \alpha(2^3 - 1)\lambda^3$

" " 2e " " $= \alpha(3^3 - 2^3)\lambda^3$

" " pe " " $= \alpha((p+1)^3 - p)\lambda^3$

$= \alpha(3p^2 + 3p + 1)\lambda^3$

par conséquent à la distance r, où l'on a $p\lambda = r$,

$$= \alpha(3r^2 + 3r\lambda + \lambda^2)\lambda.$$

L'énergie par unité de volume devient alors :

$$u = \frac{U}{V} = \frac{8\pi^3\varrho_0}{\lambda} C^2 : \alpha(3r^2 + 3r\lambda + \lambda^2)\lambda$$

$$= 6\pi^2 \frac{\varrho_0 C^2}{(3r^2 + 3r\lambda + \lambda^2)\lambda^2} = \frac{2\pi^2}{r^2} \cdot \frac{\varrho_0 C^2}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\lambda}{r}\left(1 + \frac{\lambda}{3r}\right)} \quad (8)$$

c'est-à-dire, en développant et ordonnant, pour des valeurs de $\frac{\lambda}{r} < \frac{3}{4}$ ou $r > \frac{4}{3}\lambda$,

$$u = \frac{2\pi^2}{r^2} \cdot \frac{\varrho_0 C^2}{\lambda^2} \left\{1 - \frac{\lambda}{r} + \frac{2}{3}\frac{\lambda^2}{r^2} - \frac{1}{3}\frac{\lambda^3}{r^2} + \text{enz.}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

De (8) il suit que, si r est très grand par rapport à λ, la valeur de u devient

$$u = \frac{2\pi^2}{r^2} \frac{\varrho_0}{\lambda^2} C^2 = \frac{A}{r^2 \lambda^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10),$$

c'est-à-dire, inversement proportionnelle au carré de la distance et au carré de la longueur d'onde.

Tandis que l'énergie existant dans chaque onde est inversement proportionnelle à la longueur d'onde, il résulte de (10) que, pour chaque unité de volume, l'énergie devient inversement proportionnelle à la seconde puissance de la longueur d'onde. Pour une même valeur de C, les tons bas seront donc affaiblis plus que les tons élevés, à mesure que la distance augmente. La formule pour $\frac{d\psi}{dN}$ montre toutefois que, près de la source sonore, la force vive des vibrations est proportionnelle à C^2. Si donc C elle-même est proportionnelle à λ, par conséquent plus grande pour les tons bas, plus petite pour les tons élevés, les tons de hauteur différente auront près de la source sonore des forces vives proportionnelles à λ^2, et dans ce cas la valeur de u, donnée par (10), sera inversement proportionnelle à r^2, et aura la même valeur pour toute l'échelle des tons.

Pour l'égalité d'intensité, à une distance *très grande*, il est donc nécessaire que la vitesse des vibrations de l'air près de la source sonore, pour des tons différents, soit proportionnelle à la longueur d'onde.

Mais, même dans ce cas, comme on le voit par (9), l'intensité n'est pas égale pour tous les tons à une distance *quelconque*, à cause du facteur

$$1 - \frac{\lambda}{r} + \frac{2}{3}\frac{\lambda^2}{r^2} - \frac{1}{3}\frac{\lambda^3}{r^3} + \text{etc.}$$

Ici encore, une valeur plus grande de λ donnera une valeur plus petite de u, de sorte que, en supposant même, près de la source sonore, la force vive proportionnelle à λ^2 pour des tons différents, les tons bas seront toujours affaiblis le plus.

En tout état de cause, on peut donc conclure de ce qui précède,

que le timbre des tons composés change en général avec la distance. Dans le cas des instruments à cordes, spécialement de ceux à cordes frappées ou pincées, tels que le piano et la guitare, — cas où les calculs de M. Helmholtz nous permettent d'indiquer avec précision l'intensité des tons partiels d'un même ton fondamental près de la source sonore, — il sera même facile de trouver la loi suivant laquelle le timbre change à mesure que la distance devient plus grande.

Ce qui vient d'être dit s'applique aux harmoniques d'un même ton fondamental. Mais si la source émet des tons de hauteurs différentes, la force vive du mouvement sonore ne pourra pas être indiquée, à moins que la force vive près de la source ne soit une grandeur connue; or cette condition est difficile à remplir, la grandeur en question ne se laissant, en général, pas déduire simplement des données qu'on possède.

Si, dans tous ces phénomènes, on tient compte des pertes d'énergie sonore dues au frottement des particules de l'air ou aux résistances internes, quelle que soit leur nature, la diminution de l'énergie, à mesure que la distance augmente, sera évidemment encore plus grande que ne l'indique la formule (10).

L'énoncé ordinaire, suivant lequel l'intensité du son serait en raison inverse du carré de la distance de la source, n'est donc qu'une approximation grossière, qui donne une valeur trop forte, même quand on néglige la perte résultant de la transformation du son en d'autres énergies; si l'on tient compte de cette influence, on s'éloigne encore davantage de la règle ordinaire.

2°. Propagation dans un tube cylindrique infini.

Prenons un cylindre droit, d'une section arbitraire Q. A l'une des extrémités se trouve une plaque perpendiculaire à l'axe, à laquelle on communique un mouvement harmonique (par exemple, en mettant cette plaque obturatrice en rapport avec un diapason vibrant); supposons qu'il en résulte un ton indéfiniment soutenu de n vibrations par seconde, qui se propage par ondulations dans le tube prolongé à l'infini d'un côté.

Déterminons pour ce cas l'énergie du mouvement sonore dans le tube; plaçons l'origine dans le plan de la plaque, et supposons le tube dirigé suivant l'axe des x positifs.

Le potentiel du mouvement de l'air sera

$$\psi = A \cos k (x - a t),$$

expression qui satisfait à l'équation différentielle partielle pour le son

$$\Delta^2 \psi + k^2 \psi = 0.$$

On tire de là:

$$\frac{d\psi}{dt} = a k A \sin k (x - a t) \frac{d\psi}{dx} = - A k \sin k (x - a t),$$

par conséquent:

$$E = \varrho_0 \int \frac{1}{a^2} \left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dv = \frac{\varrho_0 k^2 Q A^2}{2} \int_0^x \sin^2 k (x - a t)\, dx \,. \quad (11)$$

$$E = \varrho_0 \int \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 dv = \frac{\varrho_0 k^2 Q A^2}{2} \int_0^x \sin^2 k (x - a t)\, dx \,. \quad (12)$$

E et T ont donc à toute distance et en tout temps des valeurs égales.

$$U = E + T = \varrho_0 k Q A^2 \left\{ - \tfrac{1}{4} \sin 2 k (x - a t) + \tfrac{1}{2} k (x - a t) \right\}_0^x$$

$$= \varrho_0 k Q A^2 \left\{ - \tfrac{1}{2} \sin k x \cos k (x - a t 2) + \tfrac{1}{2} k x \right\}$$

$$= \frac{\pi \varrho_0 Q A^2}{\gamma} \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} x - \sin 2\pi \frac{\pi}{\lambda} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x - 2 a t) \right\}$$

Pour $x = \frac{\lambda}{4}$, on trouve:

pour le 1er quart de longueur d'onde $U_1 = \frac{\pi \varrho_0 Q}{\lambda} A^2 \left\{ \frac{\pi}{2} - \sin 4\pi n t \right\}$.

" " 2e " " " " $U_2 = \frac{\pi \varrho_0 Q}{\lambda} A^2 \left\{ \frac{\pi}{2} + \sin 4\pi n t \right\}$. (13)

" " 3e " " " " $U_3 = \frac{\pi \varrho_0 Q}{\lambda} A^2 \left\{ \frac{\pi}{2} - \sin 4\pi n t \right\}$.

pour le 4e quart de longueur d'onde $U_4 = \frac{\pi \varrho_0 Q}{\lambda} A^2 \left\{ \frac{\pi}{2} + \sin 4 \pi n t \right\}$.

Pour l'onde entière: $U = \frac{2 \pi^2 \varrho_0 Q}{\lambda} A^2$ . . . . . (14)

Lorsque le tube a une longueur *finie*, d'autres phénomènes se présentent, et ψ a une forme plus compliquée.

Déterminons par exemple, en 3e lieu, l'énergie du mouvement de l'air dans un tube fermé à un bout, d'une longueur de $\frac{1}{4}$ d'onde, d'un diamètre petit par rapport à λ, et dans lequel s'est établi, par l'effet d'une cause extérieure, un mouvement sonore invariable.

Suivant M. Helmholtz, nous avons alors dans le tube, — en négligeant les grandeurs de l'ordre $k^2 Q$, où Q est la section du tube et $k = \frac{2 \pi}{\lambda}$, — des ondes à ventres et à nœuds fixes; supposons que α représente la correction de Helmholtz pour la forme de l'ouverture, que l'axe du tube coïncide avec l'axe des x négatifs, que l'ouverture se trouve dans le plan $y z$, et que ψ soit le potentiel de vitesse, on aura:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\psi}{dx} &= \frac{A}{\cos k \alpha} \cos k (k - \alpha) \cos 2 \pi n t \\ \gamma &= \frac{A}{\alpha \cos k \alpha} \sin k (x - \alpha) \sin 2 \pi n t \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (15)$$

Comme première approximation, admettons que α, qui est toujours une petite grandeur, soit égale à *zéro*; il viendra:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\psi}{dx} &= A \cos k x \cos 2 \pi n t \\ \gamma &= \frac{A}{\alpha} \sin k x \sin 2 \pi n t \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16)$$

Ensuite:

$$E = \frac{a^2 \varrho_0}{2} \int y^2 \, dv = \frac{a^2 \varrho_0 Q}{2} \int \frac{A^2}{a^2} \sin^2 k x \sin^2 2 \pi n t \, dx$$

$$= \frac{\varrho_0 Q A^2}{2} \sin^2 2\pi n t \int_{-\frac{\lambda}{4}}^{0} \sin^2 k x d x = \frac{\varrho_0 \pi Q A^2}{8k} \sin^2 2\pi n t$$

$$= \frac{\varrho_0 Q \lambda}{16} A^2 \sin^2 2\pi n t.$$

et

$$T = \frac{\varrho_0}{2} \int_{-\frac{\lambda}{4}}^{0} A^2 \cos^2 k x \cos^2 2\pi n t d v = \frac{\varrho_0 Q \lambda}{16} A^2 \cos^2 2\pi n t,$$

donc

$$U = E + T = \varrho_0 \frac{Q \lambda}{16} A^2 \left\{ \sin^2 2\pi n t + \cos^2 2\pi n t \right\} = \frac{\varrho_0 Q \lambda}{16} A^2$$

Si l'on introduit ici la masse d'air normale contenue dans le tube,

$$q_0 = \varrho Q \frac{\lambda}{4},$$

il vient

$$U = q_0 \left(\frac{A}{2}\right)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

En introduisant la correction α, les équations (15) donnent de la même manière:

$$E = \varrho_0 \frac{Q \lambda}{16 \cos^2 k \alpha} A^2 \sin^2 2\pi n t \quad T = \varrho_0 \frac{Q \lambda}{16 \cos^2 k \alpha} A^2 \cos^2 2\pi n^t$$

$$U = \varrho_0 \frac{Q \lambda}{16 \cos^2 k \alpha} A^2 = \frac{q_0}{\cos^2 k \alpha} \left(\frac{A}{2}\right)^2 \quad \ldots\ldots (18)$$

Pour des tubes exactement cylindriques et circulaires, on a $\alpha = \frac{\pi}{4} R$, $k \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} . \frac{\pi}{4} R = \frac{\pi^2}{2} . \frac{R}{\lambda}$, R étant le rayon de la section circulaire.

Mais $\frac{R}{\lambda}$ est par supposition une très petite grandeur; donc, d'une manière approchée, on a $\cos^2 k \alpha = 1$, et la formule (18) se transforme en (17).

UTRECHT, Avril 1875.

SUR

LA PROPAGATION LIBRE DU SON,

PAR

C. H. C. GRINWIS.

Dans mon Mémoire sur la théorie mécanique du son [1]), j'ai développé les formules pour les deux sortes d'énergie du mouvement sonore, dans le cas d'un ton uniformément soutenu. Comme premier exemple d'application, j'ai examiné la libre expansion du son dans l'air, et cette étude a déjà suffi pour montrer que l'intensité aussi bien que le timbre changent avec la distance. L'intensité n'est pas exactement en raison inverse du carré de la distance; le timbre varie d'une manière passablement compliquée.

Dans ces calculs, l'intensité du son a été déterminée par l'énergie dans l'unité de volume, et, à raison de certaines autres recherches concernant l'intensité sonore et la résonnance, j'ai adopté non pas l'énergie *réelle* que renferme l'unité de volume, mais l'énergie *moyenne*, déduite de l'énergie totale qui existe dans une onde sonore. La signification des résultats obtenus pour l'intensité et le timbre reste donc nécessairement subordonnée à l'hypothèse en question.

Comme les formules ainsi déduites de l'énergie moyenne peuvent toutefois donner lieu à des malentendus, et que, depuis lors, j'ai reconnu que dans le cas de propagation libre d'un ton uni-

[1]) *Arch. néerl.*, X, p. 131.

formément soutenu l'énergie *réelle* se laisse facilement déterminer, j'ai soumis à une étude nouvelle et plus approfondie ce problème important, quoique simple, „de la libre propagation du son dans l'air". Je suis arrivé ainsi à des résultats tout à fait neufs et, en outre, beaucoup plus nets que ceux auxquels avait pu conduire le calcul approximatif de mon Mémoire précédent.

Supposons que la source sonore occupe un petit espace, d'où partent, en s'étendant, des ondes sphériques, et considerons successivement: 1° l'intensité du son, 2° l'énergie existant dans chaque espace d'onde normal, 3° la répartition des deux sortes d'énergie, 4° le changement du timbre.

1°. L'intensité du son.

Prenons, avec M. Helmholtz, pour le potentiel du mouvement sonore à la distance r du centre et après le temps t,

$$\psi = C \frac{\cos k(r-at)}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ la longueur d'onde, a la vitesse du son et C une constante.

Le potentiel de vitesse d'un mouvement sonore étant représenté par ψ, et ϱ_0 étant la densité normale de l'air, nous avons trouvé précédemment [1]) pour l'énergie potentielle E, pour l'énergie actuelle T et pour l'énergie totale U existant dans un volume v après le temps t:

$$E = \frac{\varrho_0}{2a^2} \int \left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dv$$

$$T = \frac{\varrho_0}{2} \int \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 dv$$

$$U = \frac{1}{2} \varrho_0 \int \left\{ \left(\frac{d\psi}{dN}\right)^2 + \frac{1}{a^2}\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 \right\} dv$$

formules où N représente la normale à la surface

$$\psi = \text{constante}.$$

---

[1]) *Arch. néerl.*, X, p. 134 et 135.

De ces formules, et en tenant compte de la valeur de ψ donnée en (1), nous avons ensuite déduit pour la quantité totale d'énergie $d\,\mathrm{U}$, qui après le temps t existe dans une couche sphérique infiniment mince, à la distance r de la source sonore [1]):

$$d\mathrm{U}=2\pi\varrho_0\mathrm{C}^2\left\{\frac{1}{r^2}+\frac{2\pi}{r\lambda}\sin 2k(r-at)+\left(\frac{8\pi^2}{\lambda^2}-\frac{1}{r^2}\right)\sin^2 k(r-at)\right\}dr\,.\,.\,(2)$$

Divisons les deux membres de cette équation par

$$dv=4\pi r^2\,dr,$$

il vient:

$$\frac{d\mathrm{U}}{dv}=\frac{\varrho^2}{2}\frac{\mathrm{C}^2}{r^2}\left\{\frac{8\pi^2}{\lambda^2}\sin^2 k(r-at)+\frac{2\pi}{r\lambda}\sin 2k(r-at)-\frac{1}{r^2}\cos^2 k(r-at)\right\}.\,(3)$$

L'expression $\frac{d\mathrm{U}}{dv}$ pourrait être appelée la *densité* de l'énergie dans l'élément de volume dv; le second membre de (3) représente donc la densité de l'énergie dans les points de l'espace qui se trouvent à la distance r de la source sonore.

Or, cette expression est fonction de r et de t. Déterminons, comme c'est l'usage, l'intensité du mouvement vibratoire, et par conséquent *l'intensité du son*, en prenant la valeur moyenne de l'énergie pour une période de vibration.

Appelons I l'intensité sonore, ainsi déterminée, à la distance r, on a:

$$\mathrm{I}=\frac{1}{\mathrm{T}}\int_t^{t+\mathrm{T}}\frac{d\mathrm{U}}{dv}\,dt\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,(4)$$

et si $d\,\overline{\mathrm{U}}$ est l'énergie moyenne, pendant la durée de la vibration, dans l'*élément de volume* dv,

$$d\,\overline{\mathrm{U}}=\mathrm{I}\,dv\,,\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,(5)$$

l'intensité I devient, à cause de (3),

$$\mathrm{I}=\frac{1}{\mathrm{T}}\frac{\pi\varrho_0\mathrm{C}^2}{2\;r^2}\int_t^{t+\mathrm{T}}\left\{\frac{8\pi^2}{\lambda^2}\sin^2 k(r-at)+\frac{2\pi}{r\lambda}\sin 2k(r-at)+\frac{1}{r^2}\cos^2 k(r-at)\right\}dt.\,(6)$$

---

[1]) *Arch. néerl.*, t. X, p. 138.

Mais on a:

$$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} \sin^2 k(r-at)\,dt = \frac{1}{4akT}\Big\{\sin 2k(r-at) - 2k(r-at)\Big\}_t^{t+T}$$

$$= \frac{1}{4akT}\,.\,2akT = \frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} \sin 2k(r-at)\,dt = \frac{1}{2akT}\Big(\cos 2k(r-at)\Big)_t^{t+T} = 0$$

à cause de

$$akT = a.\frac{2\pi}{\lambda}T = 2\pi,$$

et

$$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} \cos^2 k(r-at)\,dt = -\frac{1}{4akT}\Big\{\sin 2k(r-at) + 2k(r-at)\Big\}_t^{t+T}$$

$$= \frac{1}{4akT} + 2ak = \frac{1}{2}.$$

Il vient donc pour la densité moyenne de l'énergie pendant la durée de vibration T, c'est-à-dire pour l'intensité du son:

$$I = \frac{\varrho_0}{2}\frac{C^2}{r^2}\left\{\frac{4\pi^2}{\lambda^2} + \frac{1}{2r^2}\right\}$$

$$= \frac{\varrho_0}{2}\frac{C^2}{r^2}\left\{\frac{8\pi^2}{\lambda^2} + \frac{1}{r^2}\right\}$$

$$= \frac{A^2}{r^2}\left\{\frac{8\pi^2}{\lambda^2} + \frac{1}{r^2}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

L'intensité du son, en un point situé à la distance r de la source, n'est donc pas simplement proportionnelle à $\frac{1}{r^2}$: plus près de la source, elle est relativement plus grande; en d'autres termes, et cela ressort immédiatement de $\frac{dI}{dr}$, l'intensité du son decroît

plus rapidement avec la distance que ne l'indique la règle ordinaire.

Toutefois, pour les distances auxquelles on perçoit ordinairement le son, cet écart entre la réalité et la loi simple est très petit.

Ecrivons (7) sous le forme

$$I = \frac{A^2}{r^2 \lambda^2} \left\{ 8\pi^2 + \left(\frac{\lambda}{r}\right)^2 \right\}$$

et prenons $r = m\lambda$, en sorte que

$$I = \frac{A^2}{m^2 \lambda^4} \left\{ 8\pi^2 + \frac{1}{m^2} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8).$$

On voit alors que, pour $m = 4, 5, \ldots 10$, c'est-à-dire à des distances $r = 4\lambda, 5\lambda, \ldots 10\lambda$, le terme $8\pi^2 = 78{,}957$ est augmenté de $\frac{1}{16}, \frac{1}{25}, \ldots \frac{1}{100}$, de sorte que cette différence devient bientôt insensible. Si donc il résulte de nos calculs que la loi ordinaire n'est pas rigoureusement exacte, l'erreur n'a quelque importance que pour des distances comprises dans les limites d'une longueur d'onde.

Remarquons encore que, pour de *grandes* distances, on a $I = \frac{B}{r^2 \lambda^2}$, c'est-à-dire, que I n'est alors pas seulement en raison inverse du carré de la distance, mais aussi *du carré de la longueur d'onde.*

2°. L'énergie existant dans chaque espace d'onde normal.

Dans mon premier Mémoire, tant pour la détermination de l'énergie totale contenue dans chaque onde que pour celle du partage des deux énergies, il a été admis que l'onde dans laquelle on considère cette énergie se trouve à une distance très grande de la source, comparativement à la longueur de l'onde.

Cherchons maintenant la quantité d'énergie qui existe dans un espace d'onde *normal* à une distance *quelconque* de la source. Par

espace d'onde normal, j'entends une couche sphérique ayant pour épaisseur $\lambda = \frac{a}{T}$.

De la valeur de ψ, donnée en (1), on déduit pour le déplacement d'une particule d'air

$$\int \frac{d\psi}{dr} dt = C \frac{\sin k(r-at) - kr \cos k(r-at)}{akr^2}.$$

Cette expression montre que les points pour lesquels ces déplacements s'annulent simultanément ne se trouvent *pas* à une distance λ, mais à une distance qui dépend de la valeur de r et augmente avec elle. M. Airy, qui a traité ce sujet d'une manière différente [1]), est arrivé au même résultat; il parle d'une onde *modifiée* et à caractère spécial, dont la longueur change d'un point au suivant, et dont par conséquent la vitesse de propagation est aussi sans cesse variable, puisque la durée T, déterminée par le nombre des vibrations à l'origine dans l'unité de temps, doit rester constante. La détermination de l'énergie dans cette onde modifiée peut, à raison de la complication du calcul, difficilement se faire, et en conséquence nous nous occuperons seulement de l'*espace d'onde normal* défini ci-dessus.

Pour le but que nous avons en vue, il suffit de calculer l'énergie moyenne qui existe dans cet espace d'onde pendant la durée d'une vibration.

Soit $\overline{U}$ cette énergie moyenne; sa valeur résultera immédiatement de celle de I donnée en (7), puisque

$$\overline{U} = \int I \, dv;$$

on trouve ainsi:

$$\overline{U} = \varrho_0 \pi C^2 \int_r^{r+\lambda} \left\{ \frac{8\pi^2}{\lambda^2} + \frac{1}{r^2} \right\} dr$$

$$= \varrho_0 \pi C^2 \left\{ \frac{8\pi^2}{\lambda} + \frac{\lambda}{r(r+\lambda)} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

[1]) *On Sound*, London 1868, art. 50.

$\overline{U}$ dépend donc de la distance r, mais pour de grandes distances elle se rapproche de plus en plus de

$$\overline{U} = \frac{8\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

valeur qui coïncide avec celle trouvée précédemment [1]) pour l'énergie constante dans un pareil espace d'onde à un instant déterminé.

Le fait trouvé en (9), que l'énergie contenue dans l'espace normal d'une onde diminue successivement, ne manque sans doute pas d'importance. Quant à savoir jusqu'à quel point ce remarquable résultat doit être expliqué par l'augmentation que la vitesse de propagation de l'onde modifiée éprouve à mesure que r croît, ou bien par une transformation de l'énergie des couches d'air dans lesquelles les ondes se propagent, c'est une question que je ne puis pas encore résoudre complétement.

En présence de la grande complication du mouvement sonore dans le cas dont nous nous occupons, je pense toutefois, pour plus d'un motif, que la seconde des deux suppositions est la plus vraisemblable. Je hasarde donc l'*hypothèse* que, pour un ton musical régulièrement soutenu, dont le mouvement doit satisfaire à des lois déterminées, l'expansion du son est accompagnée d'un dégagement continu de chaleur, lequel diminue rapidement à mesure qu'on s'éloigne de la source.

3°. La répartition des deux sortes d'énergie.

On parvient facilement à déterminer d'une façon rigoureuse la quantité de chacune des deux sortes d'énergie dans l'espace normal d'une onde à un moment donné. Pour l'énergie potentielle, nous trouvons, comme précédemment [2]):

$$E = 2\pi^2 \varrho_0 k C^2 = \frac{4\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

L'énergie actuelle est:

---

[1]) *Arch. néerl.*, X, p. 137.

[2]) *Ibid.*, X, p. 136.

$$T = \frac{1}{2}\varrho_0 \int \psi \left(\frac{d\psi}{dN}\right) ds + \frac{1}{2}\varrho_0 k^2 \int \psi^2 \, dv;$$

elle se compose donc de deux parties, pour la première desquelles on trouve [1]):

$$\frac{1}{2}\varrho^0 \int \psi \left(\frac{d\psi}{dN}\right) ds = \pi\varrho_0 C^2 \left\{ -\frac{kr\sin 2k(r-at) + 2\cos^2 k(r-at)}{r} \right\}_r^{r+\lambda}$$

$$= \left\{ -\frac{2\pi\varrho_0 C^2 \cos^2 k(r-at)}{r} \right\}_r^{r+\lambda} = \frac{2\pi\varrho_0 \lambda C^2}{r(r+\lambda)} \cos^2 k(r-at);$$

la seconde partie est, comme précédemment:

$$\frac{1}{2}\varrho_0 k^2 \int \psi^2 dv = \frac{4\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2$$

donc

$$T = \frac{4\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2 + \frac{2\pi\varrho_0 \lambda C^2}{r(r+\lambda)} \cos^2 k(r-at) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

La formule (12) nous fait voir que l'énergie actuelle est toujours plus grande que l'énergie potentielle; que pour des valeurs suffisamment grandes de r, même pour celles auxquelles se fait ordinairement la perception du son et qui sont supérieures à une longueur d'onde, la différence en question devient bientôt inappréciable et finit par s'évanouir pour r infini. L'énergie actuelle diminue donc rapidement quand la distance augmente, et se rapproche de la valeur constante de l'énergie potentielle.

Ce que nous venons de dire ressort encore mieux si l'on pose $r = m\lambda$; il vient alors:

$$T = \frac{2\pi\varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ 2\pi^2 + \frac{\cos^2 k(r-at)}{m(m+1)} \right\} \ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

expression dont la seconde partie, à cause du dénominateur $m(m+1)$ et de la faiblesse du numérateur, ne tarde pas à devenir négligeable.

---

[1]) *Ibid.*, p. 137.

Pour l'énergie totale existant dans l'espace d'une onde, après un temps quelconque t, (11) et (12) donnent:

$$U = E + T = \frac{8\pi^3 \varrho_0}{\lambda} C^2 + \frac{2\pi \varrho_0 \lambda C^2}{r(r+\lambda)} \cos^2 k(r - at)$$

$$= \frac{2\pi \varrho_0}{\lambda} C^2 \left\{ 4\pi^2 + \frac{\cos^2 k(r-at)}{m(m+1)} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

Nous voyons donc que, pour de grandes distances, la valeur approche de plus en plus de

$$U = \frac{8\pi^3 \varrho}{\lambda} C^2,$$

ainsi qu'il a déjà été trouvé précédemment.

La valeur précise de U est toutefois variable avec le temps; pour détermlner la valeur moyenne pendant la durée de la vibration, nous remarquerons que

$$\frac{1}{T} \int_t^{t+T} \cos^2 k(r - at)\, dt = \frac{1}{2},$$

de sorte que la valeur moyenne de U est

$$\overline{U} = \frac{8\pi^3 \varrho_0 C^2}{\lambda} + \frac{\pi \varrho_0 \lambda C^2}{r(r+\lambda)}$$

$$= \varrho_0 \pi C^2 \left\{ \frac{8\pi^2}{\lambda} + \frac{\lambda}{r(r+\lambda)} \right\},$$

expression identique à celle trouvée ci-dessus en (9).

Au sujet du partage des énergies dans le quart de l'espace normal d'une onde, je n'entrerai en ce moment dans aucun détail, me contentant de renvoyer à ce que j'en ai dit dans le Mémoire précédent.

Je ferai observer seulement que si r n'est pas très grand, comme il a été admis dans ce Mémoire, mais obtient des valeurs quelconques, cela n'a aucune influence sur le résultat relatif à E; mais T prendra une autre valeur, parce que le second terme du second membre ne pourra plus être négligé.

4°. Le changement du timbre.

Appelons les différents tons simples d'un ton composé ses tons *partiels*, en regardant le ton fondamental comme premier ton partiel; la valeur de I pour le p^e ton partiel sera alors représentée, conformément à (7), où nous poserons $8\pi^2 = c^2$, par l'équation

$$I_p = \frac{A^2{}_p}{r^2 \lambda^2{}_p} \left\{ c^2 + \left(\frac{\lambda_p}{r}\right)^2 \right\}.$$

Pour juger du timbre d'un ton composé, le mieux qu'on puisse faire est de comparer chaque ton partiel au ton fondamental; d'après cela, en écrivant ce dernier *sans* indices, nous obtenons pour le timbre du p^e ton partiel:

$$\alpha_p = \frac{I_p}{I} = \left(\frac{\lambda A_p}{\lambda_p A}\right)^2 \left\{\frac{c^2 r^2 + \lambda^2{}_p}{c^2 r^2 + \lambda^2}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

cette valeur la plus générale est évidemment fonction de r, de sorte que le timbre varie avec la distance à la source sonore.

Pour $r = 0$, près de la source, on a:

$$\alpha^0{}_p = \frac{A_p{}^2}{A^2}$$

pour r infini,

$$(\alpha_p) = \frac{\lambda^2 \; A^2{}_p}{\lambda^2{}_p \; A^2}.$$

En posant la constante $A_p = k\,A$, il vient:

pour $r = 0$ $\qquad \alpha^0{}_p = k^2$,

pour $r = \infty$ $\qquad (\alpha_p) = \frac{\lambda^2}{\lambda^2{}_p} k^2$;

cette dernière valeur est la limite vers laquelle le timbre tend et dont il devient rapidement très rapproché.

Si les tons partiels sont harmoniques et qu'on ait, comme on peut l'admettre en ce cas, $\lambda_p = \frac{1}{p}\lambda$, on obtient:

$$(\alpha_p) = p^2 k^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16).$$

De cette formule découle la règle importante que le timbre, ou l'intensité relative du p^e ton partiel, croît avec la distance, et cela de manière que cette intensité relative approche rapidement d'une limite, où elle est p^2 plus grande que près de la source; en d'autres termes, l'intensité relative ou le timbre des tons supérieurs est, à une distance suffisante, 1° proportionnelle au timbre près de la source, 2° inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde de ces tons supérieurs. Si l'intensité des différents tons près de la source est la même et égale à celle du ton fondamental, le timbre à distance se rapproche de

$$(\alpha_p) = p^2 , \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

c'est-à-dire, qu'il est exprimé simplement par le carré du nombre ordinal du ton partiel. Le timbre est donc à distance plus perçant que près de la source.

Etudions maintenant d'une manière plus spéciale comment le timbre passe de la valeur près de la source à sa valeur finale. A cet effet, évaluons r en longueurs d'onde du ton fondamental, et faisons en conséquence, dans la formule (15),

$$r = m\,\lambda ;$$

il viendra, attendu que

$$\lambda_p = \frac{1}{p}\,\lambda ,$$

$$\alpha_p = k^2 \left\{ \frac{c^2 m^2 p^2 + 1}{c^2 m^2 + 1} \right\} \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

Mettant à la place de c^2 sa valeur $8\pi^2 = 78{,}957$ ou, pour plus de simplicité, le nombre rond 80, on obtient:

$$\alpha_p = k^2 \left\{ \frac{80\, m^2 p^2 + 1}{80\, m^2 + 1} \right\}$$

où l'on voit immédiatement que déjà pour la distance de une longueur d'onde, ou pour $m = 1$, α_p a presque atteint sa valeur limite $k^2 p^2$.

Le changement du timbre se fait donc principalement à l'intérieur

de la première onde; pour l'apprécier dans cet espace, il convient de considérer le rapport

$$\beta_p = \frac{\alpha_p}{(\alpha_p)}$$

c'est-à-dire le rapport entre le timbre à distance quelconque et sa valeur finale, ou, en d'autres termes, la fraction indiquant quelle portion de sa valeur finale le timbre a déjà atteinte.

Nous obtenons alors, à raison de (16):

$$\left.\begin{aligned} \beta_p &= \frac{c^2 m^2 p^2 + 1}{(c^2 m^2 + 1) p^2} \\ \text{ou} \qquad \beta_p &= \frac{c^2 r^2 p^2 + \lambda^2}{(c^2 r^2 + \lambda^2) p^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

La disparition du facteur k^2 montre que cette valeur est *entièrement indépendante* de l'intensité relative près de la source sonore. En divisant le numérateur et le dénominateur de la dernière formule par p^2, on voit que, pour une même distance, la valeur de β_p est d'autant plus petite que p est plus grand; les tons harmoniques les plus élevés atteignent le plus lentement leur valeur finale, et pour des tons harmoniques très élevés la valeur de β_n devient:

$$\beta_p = \frac{c^2 r^2}{c^2 r^2 + \lambda^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (19^a).$$

Une représentation graphique des courbes

$$y_1 = k^2 \frac{c^2 p^2 x^2 + \lambda}{c^2 x^2 + \lambda^2}$$

et

$$y_2 = k^2 \frac{c^2 p^2 x^2 + \lambda^2}{(c^2 x^2 + \lambda^2) p^2}$$

où x est la distance à la source, donne immédiatement une idée claire de l'ensemble.

Par le calcul, on trouve ce qui suit:

La première des formules (19) montre que déjà pour $m = \frac{1}{2}$, c'est-à-dire pour la distance $r = \frac{1}{2}\lambda$ (où λ représente, comme d'ordinaire, la longueur d'onde du ton fondamental), le timbre a presque

atteint sa valeur limite. Pour les différents tons partiels, c'est-à-dire pour

$p =$	2	3	4	5	10

nous obtenons alors

$\beta =$	0,964	0,957	0,955	0,954	0,9528

C'est seulement à une distance plus petite que la variation du timbre devient sensible, ainsi qu'on peut s'en convaincre par le tableau suivant, où l'on a fait $c^2 = 80$:

pour $m = \frac{r}{\lambda}$	$= \frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
p on a					
2 $\beta =$	0,58	0,66	0,82	0,87	0,92
3	0,50	0,60	0,78	0,85	0,91
4	0,48	0,58	0,77	0,84	0,90
6	0,46	0,57	0,77	0,84	0,90
10	0,45	0,56	0,76	0,83	0,90

On voit que c'est pour les tons harmoniques élevés que le changement à très courte distance devient le plus considérable. Tout ce qui est dit ici au sujet du timbre suppose qu'on néglige l'influence du frottement de l'air. M. Helmholtz a trouvé [1]) que, pour tenir compte de l'affaiblissement des ondes sonores par le frottement de l'air, on doit multiplier l'intensité par le facteur

$$e^{\frac{-4\pi^2 n^2 \delta^2 r}{a^3}}$$

où n indique le nombre de vibrations, δ la constante du frottement, qui d'après M. Stokes est $= 2{,}946$ mm., la seconde étant prise pour unité du temps. Le calcul de ce facteur nous apprend que les tons très élevés sont les seuls qui éprouvent rapidement un affaiblissement considérable; cela peut rendre compte de l'impres-

[1]) *Verhand. d. nat. hist. med. Vereins zu Heidelberg*, 1863, p. 257.

sion que fait sur nous, à distance, un ton musical composé. Cette action doit d'ailleurs être soigneusement distinguée de celle qui a été étudiée plus haut. Là, nous nous sommes bornés à déterminer la variation subie par le timbre à *courte* distance de la source et indépendamment de tout frottement de l'air. L'intensité relative du p^e ton harmonique partiel était alors, déjà à une distance relativement faible, p^2 fois plus grande que près de la source même.

Si nous résumons maintenant les résultats obtenus dans les quatre subdivisions de notre sujet, nous avons:

1° Pour l'intensité du son:

$$I = \frac{\varrho_0 c^2}{4 r^2} \left\{ \frac{8 \pi^2}{\lambda^2} + \frac{1}{r^2} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{I.}$$

2° Pour la valeur moyenne de l'énergie existant dans chaque espace d'onde normal:

$$\overline{U} = \pi \varrho_0 c^2 \left\{ \frac{8 \pi^2}{\lambda^2} + \frac{\lambda}{r (r + \lambda)} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{II.}$$

3° Pour le partage des deux énergies, prises en valeurs moyennes, dans chaque espace d'onde normal:

$$\left.\begin{aligned} \overline{E} &= \frac{4 \pi^3 \varrho_0 C^2}{\lambda} \\ \overline{T} &= \pi \varrho_0 C^2 \left\{ \frac{4 \pi^2}{\lambda} + \frac{\lambda}{r (r + \lambda)} \right\} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{III.}$$

4° Pour le timbre du p^e ton partiel:

$$\alpha_p = \left(\frac{\lambda A_p}{\lambda_p A} \right)^2 \left\{ \frac{c^2 r^2 + \lambda_p^2}{c^2 r^2 + \lambda^2} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{IV.}$$

Ce sont là les valeurs exactes de ces quatre grandeurs. Pour des valeurs croissantes de r, elles tendent très rapidement vers:

$$(I) = \frac{B}{r^2 \lambda^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I^a)$$

$$(\overline{U}) = \frac{8 \pi^3 \varrho_0 c^2}{\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II^a)$$

$$(\overline{E}) = (\overline{T}) = \frac{4\pi^3 \varrho_0 c^2}{\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\mathrm{III}_a)$$

$$(\alpha_p) = \left(\frac{\lambda}{\lambda_p} \frac{A_p}{A}\right)^2 = \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \cdot \alpha^0{}_p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\mathrm{IV}_a).$$

où $\alpha_p{}^0$ représente le timbre du p^e ton partiel près de la source.

Les quatre lois simples, exprimées par ces dernières formules, sont déjà applicables, d'une manière approximative, à une courte distance de la source. Entre la source et cette distance il s'opère un passage, que traduisent les quatre premières formules. L'énergie sonore développée dans un petit espace se communique à l'air ambiant, mais, comme il se forme alors un système d'ondes, le mouvement change de nature; les quatre premières valeurs rendent compte de l'*état de passage*, — état qui, à la rigueur, se continue jusqu'à une distance infinie, mais qui, pour chacune de ces quatre grandeurs, a seulement une importance prépondérante dans un espace sphérique relativement petit, dont la source sonore est le centre.

Utrecht, mai 1875.

NOUVELLES ORNITHOLOGIQUES

SUR LA

FAUNE DES PAYS-BAS,

PAR

J. P. VAN WICKEVOORT CROMMELIN.

Les notes suivantes serviront de supplément aux observations que j'ai déjà publiées dans le quatrième volume de ces mêmes *Archives*. Je les classerai généralement dans l'ordre que j'ai suivi pour le second des articles auxquels je viens de faire allusion, parce que celui-ci est le plus étendu et qu'il traite essentiellement des oiseaux qui se montrent dans notre province maritime de Hollande; les nouvelles observations que j'ai l'avantage de présenter aux naturalistes ayant été faites pour la plupart dans la même partie de notre pays. Je changerai seulement cet ordre pour les oiseaux d'eau, en commençant par les Longipennes, afin de pouvoir terminer cet article par une espèce qui appartient à la famille des Canards, et que je signalerai pour la première fois parmi les oiseaux de notre patrie.

Pernis apivorus (L.) Cuv. Dans les dernières années, j'ai obtenu la certitude que la Bondrée se reproduit parfois, quoique exceptionnellement, dans les dunes boisées de la province de Hollande. Une femelle fut tuée sur le nid vers la fin de Mai 1870, non loin

du village de Velsen, et deux autres, qui font partie de ma collection, ont été capturées le 23 Mai 1874 dans le bois de Lisse et le 14 Août de la même année dans celui de Hillegom.

Milvus korschun Sharpe, *Accipiter korschun* S. G. Gm. (1771), *Falco migrans* Bodd. (1783), *F. austriacus* et *F. ater* Gm. (1788), *M. russicus*, *castaneus* et *austriacus* Daud. (1800), *M. aetolius* V. (1818). Le Milan noir ne visite les Pays-Bas que très-accidentellement. Un sujet fut pris il y a plusieurs années en Gueldre, et vécut pendant quelque temps au Jardin Zoologique d'Amsterdam; un mâle adulte, tué le 4 Juin 1860 près du village de Voorhout, non loin de Leyde, se trouve au Musée national en cette ville. Enfin une femelle, prise le 21 Avril 1874 dans le bois de Vogelenzang au sud-ouest de Harlem, est en ma possession.

A l'exemple de M. Sharpe (*Cat. B. Brit. Mus.*, *Acc.* p. 322), je considère l'*Accipiter korschun* de S. G. Gmelin comme l'indication suffisamment claire de l'espèce signalée d'ordinaire sous les dénominations que je viens de citer: la description donnée par ce dernier auteur (*N. Comm. Petrop.* XV, p. 444) étant assez détaillée pour qu'on puisse reconnaître l'oiseau. Non-seulement les diverses mesures, mais encore le châtain aux parties supérieures et surtout à la gorge et à la poitrine, et particulièrement la coloration des couvertures alaires, ainsi que la teinte foncée des rectrices, ne laissent aucun doute sur l'identité de l'espèce. Le *Falco austriacus* de Gmelin (*S. N.* I p. 262), de même que les trois espèces nominales de Daudin (*Tr. d'Orn.* II p. 148 et 149), qui ne sont en partie que des reproductions de celles de Latham (*Gen. Syn.* I p. 62 et 63), doivent être rangés parmi les synonymes du Milan noir et non pas, comme cela s'est fait souvent, parmi ceux du Milan royal ou vulgaire (*M. ictinus* Sav. 1809, *M. regalis* V. 1823, *M. vulgaris* Flem. 1828).

Circus macrourus, *Accipiter macrourus* S. G. Gm. (1771), *Falco macrourus* Gm. (1788), *Circus Swainsonii* Smith (1830), *F. aequipar* Cuv. in Less. (*Tr. d'Orn.* 1831), *C. albescens* Less.

(1831), *C. pallidus* Sykes (1832), *C. macrurus* Sharpe. J'admets l'opinion de M. Sharpe (*Cat. B. Brit. Mus.*, *Acc.* p. 67), qui regarde l'*Acc. macrourus* comme identique à l'espèce connue sous les noms cités ci-dessus. La description détaillée donnée par S. G. Gmelin (*N. Comm. Petrop.* XV p. 439) est tout à fait applicable au Busard blafard: la teinte cendré clair du dessus du corps, et le blanc presque pur des parties inférieures font reconnaître le mâle adulte; tandis que le fauve uniforme du dessous chez la femelle peut désigner un jeune individu de ce sexe. Gmelin a observé cette espèce dans la Russie méridionale, tout le long du Don, depuis Voronèje; elle ne s'est rencontrée, à ma connaissance, qu'une seule fois en Hollande (*Arch. Néerl.* II p. 71). Il est à regretter que M. Sharpe (*l. c.*) ait changé la dénomination spécifique de *macrourus*, proposée par S. G. Gmelin, en celle de *macrurus;* changement qu'il attribue à tort à J. F. Gmelin (*S. N.* I p. 269) et qui n'est nullement exigé ni par les règles de la langue grecque, ni par celles de la langue latine.

Circus pygargus, Sharpe nec Steph., *Falco pygargus* L. (1758 et 1766) nec Naum., *F. cineraceus* Mont. (1802). C'est encore avec M. Sharpe (*Cat. B. Brit. Mus.*, *Acc.* p. 64), que je proclame l'identité du *C. cineraceus* des auteurs avec le *F. pygargus* de Linnée (*S. N.* 10e ed. I p. 89): le signalement donné par ce naturaliste est assez clair, et la figure du mâle publiée par Albin (*Birds* II pl. 5), sur laquelle Linnée base son espèce, est assez reconnaissable, pour qu'un seul coup d'œil suffise à mettre en évidence cette identité. Il me paraît même surprenant que je ne l'aie pas remarquée plus tôt, et qu'on ait toujours rangé le *F. pygargus* de Linnée parmi les synonymes du Busard St. Martin (*C. cyaneus* (L.) V. 1819).

La variété noire du Busard cendré se montre de temps en temps dans les dunes hollandaises, ainsi que je l'ai déjà fait observer (*Ned. Tijdschr. Dierk.* III p. 317 *note*, et *Arch. Néerl.* IV p. 232). J'en ai reçu depuis plusieurs nouvelles preuves, et j'ai obtenu également quelques individus qui, avec des caractères propres à la variété, portent en partie la livrée type de l'espèce: une femelle

tuée dans les dunes de Heemskerk, le 10 Mai 1869, n'a les teintes guère plus foncées qu'à l'ordinaire, mais elle porte aux pennes secondaires les indices de la double bande noire propre à la femelle de la variété; et un mâle pris le 9 Mai 1874, dans les dunes de Zandvoort, se caractérise par le brun-noirâtre de la majeure partie du dessous du corps, par le brun un peu moins foncé et légèrement nuancé de cendré des parties supérieures, ainsi que par le cendré foncé uniforme du plus grand nombre des pennes caudales, toutes particularités rappelant la variété noire; mais les trois rectrices du côté gauche sont plus claires et présentent des bandes transversales d'un brun-cendré, la gorge ainsi que le devant du cou sont variés du gris-cendré propre au mâle adulte du type, enfin cette même couleur forme une grande plaque sur le côté gauche de la poitrine.

Sitta europaea L.; subsp. *S. caesia* M. et W. La Sitelle s'est montrée dernièrement à deux reprises dans notre province maritime, savoir aux environs de Harlem, où pourtant je ne l'avais jamais observée. Une femelle fut tuée le 17 Février 1870 près de Velsen et se trouve dans ma collection; un couple séjourna pendant une partie des mois de Septembre et d'Octobre de la même année dans les bois au sud de notre ville.

Turdus obscurus Gm. (1788), *T. pallens* P. (1811); *T. pallidus* T. (1835), nec Gm.? L'unique exemplaire du Merle blafard qui se soit égaré jusque dans cette contrée fut pris au lacet, le 27 Octobre 1843, dans le voisinage immédiat du village de Velsen. C'est le même qui a été décrit et figuré dans le *Fauna Japonica* et cité par erreur sous une fausse date par feu notre ami le Baron Droste (*Bericht* XVIII *Vers. D. Orn. Ges.* p. 84). C'est à la générosité de M. Groenewegen, fils de l'amateur qui a lui-même fait cette intéressante capture, que je dois l'avantage de posséder actuellement ce précieux oiseau.

Motacilla sulphurea Bechst. (1807); *M. boarula* Penn. (1812), Gm. (descr.) nec Scop. Une femelle de cette espèce fut prise le 8 Octobre

1870 dans les dunes près du Vogelenzang, dans les filets tendus aux pinsons, et se trouve dans ma collection.

Le *Motacilla melanope* de Pallas (*Reise* III *Anh.* p. 696 et *Zoogr.* I p. 500), propre à l'Asie orientale, ne paraît différer du type européen que par la queue plus courte, caractère qui n'est guère assez important pour qu'il puisse suffire, à lui seul, à établir une espèce. Ce serait donc le nom de *melanope*, déjà publié en 1776, qui prévaudrait par droit de priorité, comme dénomination spécifique pour les deux formes réunies (Temm. et Schleg. *F. Jap.*, *Aves*, p. 59; Jerdon *B. of Ind.* II, p. 220; Swinhoe *P. Z. S.* 1871, p. 364, et *Ibis* 1874, p. 157; Taczanowski *J. f. O.* XXI, p. 82; Hume *Stray Feathers* I, p. 201, et II p. 237; et Newton Yarr. *Hist. Br. B.* 4e ed., p. 555).

Emberiza Pusilla. P. Le Bruant nain ne s'égare que très-rarement jusque dans les contrées bordées par la Mer du Nord. Il s'en fit une capture dans l'automne de 1842 aux environs de Leyde, et un jeune mâle fut pris dans les filets tendus aux pinsons, sur une partie des dunes maritimes peu éloignée de Zandvoort et appartenant à M. A. van Lennep, l'un des Directeurs de la Société hollandaise des Sciences. J'en dois la possession à la bienveillance et à la perspicacité d'un jeune ornithologiste, M. H. Labouchère, qui, à l'occasion d'une visite faite à la pinsonnerie de son oncle, reconnut à première vue ce rare et intéressant oiseau.

Pastor roseus (L.) T. J'ai déjà cité (*N. T. D.* I, p. 227) deux captures du Martin roselin faites dans les Pays-Bas. Il vient s'y ajouter celle d'un mâle tué le 15 Avril 1874 dans le Brabant et faisant actuellement partie de ma collection.

Columba oenas L. Le Colombin, qui ne fait que de rares apparitions dans nos contrées, s'est déjà montré une fois dans la province de Hollande (*Arch. néerl.* IV, p. 235). J'ai obtenu un jeune mâle qui vient d'être capturé dans le bois dit le Neethof, près du village de Santpoort, au nord de Harlem, le 19 Novembre 1874.

Rallus crex L. Le Râle de genêt, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer (*Arch. néerl.* VIII, p. 303), nous quitte habituellement aux mois de Septembre et d'Octobre. Quelques individus isolés séjournent néanmoins parfois dans la Grande Bretagne et en Irlande pendant les hivers doux et humides, et il me semble que ce pourrait bien aussi être le cas dans les Pays-Bas, car un mâle fut tué, le 9 Décembre 1873, dans les environs de Zwartsluis, en Overijssel.

Rallus pusillus P., *R. Baillonii* V. (voyez *Arch. néerl.* VIII, p. 308). Cette espèce n'avait encore été observée jusqu'ici dans notre patrie, du moins à ma connaissance, que dans les provinces de Brabant et d'Overijssel (*l. c.* p. 313). J'ai maintenant à annoncer la capture de deux femelles, faisant aujourd'hui partie de ma collection, qui ont été tuées, le 8 Août et le 19 Septembre 1874, dans la partie de la Nord-Hollande traversée par la petite rivière le Zaan.

Un superbe mâle du *Porphyrio smaragnotus* T., qu'on a identifié avec le *P. madagascariensis* Lath., a été tué le 22 Juillet 1874, près du village de Amstelveen, en Hollande. Comme cette espèce est assez fréquemment tenue en captivité dans les jardins zoologiques, il est plus que probable que cet oiseau s'est échappé de quelque ménagerie; toutefois, je me suis assuré que cela n'a eu lieu dans aucun des établissements de la Hollande, et vu que l'individu en question ne montrait plus aucun indice de captivité, j'ai cru devoir en signaler la capture, sans toutefois prétendre introduire ce Talève au nombre des oiseaux de la Faune néerlandaise. Très commun dans la Basse Egypte, mais plus rare en Algérie et trouvé encore dans plusieurs autres parties de l'Afrique, il a été d'ailleurs observé accidentellement en Sardaigne (Salvadori, *F. d. It. Ucc.*, p. 234), apparemment aussi en Sicile (de Sélys, *Ibis* 1870, p. 454) et peut-être en Provence (v. Müller, *J. f. O.* IV, p. 228).

Pluvialis squatarola (L.) Macgill. On n'a pas seulement rencontré

cet oiseau dans notre pays à son passage d'automne, mais on l'a aussi observé, tant en Hollande, qu'en Frise et en Gueldre, à l'époque de son retour au printemps, savoir en Mars et en Mai, et après la saison des couvées, déjà vers la mi-Août. Le nom vulgaire qu'on lui donne en Hollande est *Zilverpluvier* (Pluvier argenté), parce que les taches aux parties supérieures sont plus blanchâtres que celles du Pluvier doré.

Charadrius morinellus L. Il paraît que quelques retardataires séjournent parfois chez nous jusque dans l'arrière saison, car un mâle de ma collection fut tué le 16 Novembre 1872 dans les dunes maritimes près de Wijk aan Zee.

Phalaropus lobatus Salvadori nec Lath., *Tringa lobata* L. (1758), *Tr. hyperborea* L. (1766). Ce Phalarope, que je n'avais observé jusqu'ici qu'une seule fois (*Arch.* etc. II p. 81), s'est montré ces dernières années assez fréquemment dans la Nord-Hollande: une femelle y fut tuée le 2 Septembre 1872, et deux mâles l'un le 18 Août 1873 et l'autre le 9 Octobre 1874. Ils sont tous en ma possession; un quatrième individu, capturé environ une semaine avant le dernier, était trop endommagé pour pouvoir être monté.

Limosa lapponica (L) Gr. La Barge rousse a séjourné parfois en Hollande jusqu'en Novembre; j'ai obtenu de la Frise, dès les premiers jours d'Avril, le mâle déjà revêtu de sa robe de noce, et aussi après la mi-août le même sexe portant encore cette livrée.

Tringa minuta Leisl. Le Bécasseau échasse prolonge quelque fois sa visite automnale parmi nous jusqu'à la mi-Octobre; cela eut lieu par exemple en 1872, année où l'espèce fut particulièrement abondante dans notre province.

Numenius phaeopus (L.) Lath. Quelques individus isolés du Corlieu restent exceptionnellement dans cette contrée après le départ du gros de l'espèce: ainsi une jeune femelle de ma collection fut tuée le 30 Octobre 1872 dans la Nord-Hollande.

Ardea alba L. Un des rares individus du Héron aigrette, qui se soient égarés jusque dans les Pays-Bas, se trouve actuellement dans ma collection; c'est une femelle, tuée le 2 Février 1855 aux environs de Zutphen, en Gueldre.

Platalea leucorodia L. Il paraît que quelques Spatules isolées hivernent accidentellement dans notre province maritime, ou bien qu'elles y devancent par exception leurs congénères, car une jeune femelle, que je possède, fut tuée le 27 Février 1874 à l'embouchure de la Meuse.

Ibis falcinellus (L.) T. L'Ibis, qui n'a fait que de très-rares apparitions dans cette contrée, s'y est montré de nouveau tout récemment: une jeune femelle de ma collection fut prise le 30 Octobre 1873, non loin de Zwartsluis, en Overijssel.

Stercorarius pomarinus (T.) V. Un mâle, portant à peu près la livrée de l'adulte, fut pris dans la Nord-Hollande le 6 Octobre 1874; c'est une capture assez intéressante pour la date, vu que le petit nombre de celles venues à ma connaissance se sont faites à l'approche ou au milieu de l'hiver.

Stercorarius parasiticus (L.) Gr. Cette espèce ne visite notre pays qu'à la suite de forts coups de vent, et encore n'y avais-je observé jusqu'ici que les jeunes; outre celui dont j'ai déjà signalé la capture (*Arch. néerl.* IV, p. 237), j'en ai acquis dans les dernières années deux autres, savoir une femelle prise le 12 Septembre 1873 près de l'embouchure du Spaarne, et un mâle tué le 23 Octobre 1873 sur la rive opposée de l'Y; de plus, je viens de recevoir deux adultes, mâle et femelle, pris, l'un le 3 Septembre 1874 dans l'intérieur de la Nord-Hollande, et l'autre le 25 du même mois sur la plage de la mer du Nord, près de Zandvoort.

Procellaria glacialis L. Le Pétrel Fulmar n'est poussé sur nos côtes maritimes que très-accidentellement, après de violentes tem-

pêtes; aussi n'ai-je pu me procurer qu'un nombre très-restreint de données à ce sujet, et moi-même je ne possède qu'une femelle adulte trouvée en Mars 1845 et un mâle recueilli le 5 Décembre 1874, tous les deux sur la plage de Zandvoort.

Cygnus musicus β. minor (P.) Bl. Feu le Professeur Blasius ne reconnaissait point le petit Cygne d'Europe comme espèce parfaitement distincte du Cygne sauvage ordinaire (*List. B. Eur.* p. 20). Je crois devoir embrasser son opinion, vu que la ligne de démarcation n'est pas assez tranchée, ainsi que l'ont prouvé ses propres observations (*Naum.* VI p. 157 et Naum. *N. V. D.* XIII, *Schl.* p. 298). Je puis annoncer une nouvelle capture de ce rare oiseau, faite en Hollande le 14 Novembre 1873.

Anser erythropus (L.) Flem. C'est encore avec M. Blasius que je n'admets point l'Oie naine (*A. Temminckii* Boie [1]), *A. minutus* N.) comme espèce parfaitement distincte de l'Oie rieuse. J'ai obtenu un superbe couple adulte de ces petites Oies si rares dans notre contrée, pris au commencement de Novembre 1873, dans la province d'Overijssel.

Aithyia rufina (P.) Macgill. Le nom générique d'*Aythya*, ainsi qu'il a été proposé par Boie en 1822, est d'une orthographe tout à fait fautive. Je l'ai donc adopté tel qu'il a été corrigé par le prince Bonaparte; on peut aussi le latiniser davantage et écrire *Aethyia*, comme l'a fait Agassiz. Si l'on range cet oiseau dans un même genre avec les autres Milouins, il faut leur assigner la dénomination générique citée ci-dessus, puisqu'elle est antérieure à celle de *Fuligula* établie par Stephens en 1824, et à tant d'autres publiées depuis.

Cette espèce, qui ne visite les Pays-Bas qu'accidentellement dans la saison froide, niche cependant sur le lac de Mansfeld en Allemagne, et il paraît même qu'elle se reproduit exceptionnellement en Hollande, car un mâle, tout jeune encore, fut pris sur le lac de Naarden le 1 Août 1874 et se trouve en ma possession.

[1]) L'*A. Temminckii* est une véritable Oie naine, les mesures données par Boie le démontrent clairement.

Aithyia fuligula (L.) Boie. Selon toute probabilité, le Morillon séjourne parfois parmi nous durant la saison des couvées; et il se pourrait bien que quelques couples isolés se propageassent sur nos eaux de l'intérieur, car une femelle adulte fut tuée près de Zaandam, en Hollande, le 4 Août 1874, époque trop précoce pour qu'on puisse admettre que cet oiseau eût déjà accompli une partie de sa migration automnale.

Clangula hyemalis [1]) Brehm, *Anas hyemalis* L. (1758), *A. glacialis* L. (1766). Cette espèce, très-commune en hiver sur la Baltique, se montre plus rarement aux côtes méridionales de la mer du Nord, et encore n'y voit-on d'ordinaire que les jeunes. Au petit nombre d'adultes dont j'ai cité la capture (*N. T. D.* I p. 178 et *Arch. Néerl.* IV, p. 237), j'ajouterai encore celle d'un mâle de ma collection, portant un plumage presque parfait, et pris le 21 Décembre 1874, non loin du village de Hoogwoud, dans la Nord-Hollande.

Enfin j'ai à annoncer la capture d'un oiseau qu'on peut admettre au nombre des espèces qui forment la partie ornithologique de la Faune des Pays-Bas: c'est le

BIZIURA LEUCOCEPHALA (Scop.) Schl.

Cet intéressant oiseau, signalé d'abord par Scopoli sous le nom de *Anas leucocephala* (*Ann.* I *H. N.*, p. 65) et décrit et figuré plus tard par Pallas sous celui de *A. mersa* (*Reise* II *Anh.*, p. 713 n°. 29 tab. H.), a été depuis rangé ordinairement dans la division des Canards plongeurs; mais les ornithologistes en ont fait, à l'exemple du prince Bonaparte, le type d'un genre spécial, sous la dénomination de *Erismatura*, et lui ont assigné comme congénères quelques espèces habitant les trois continents de l'hémisphère austral, et de plus une cinquième qui est indigène dans les parties

[1]) On trouve chez les classiques aussi bien *hyemalis* que *hiemalis*; c'est pourquoi j'ai préféré la première forme du nom, adoptée par Linnée, à la seconde, proposée par Brehm.

chaudes de l'Amérique du Nord. Cette coupe générique est parfaitement caractérisée par la forme du bec et surtout par la construction particulière des pennes caudales. Cependant M. Schlegel a encore associé à ce groupe un petit nombre d'espèces très-voisines, et leur a appliqué le nom générique de *Biziura*, donné par Leach en 1824 à la plus grande espèce (l'*Anas lobata* de Shaw) et par conséquent antérieur à celui de *Erismatura*, auquel on a encore substitué plus récemment les dénominations de *Cerconectes*, de *Gymnura* et de *Undina*. J'adopte le genre *Biziura* tel qu'il a été établi par Schlegel (*Mus. P. B. Anseres*, p. 7), vu que ce groupe ainsi constitué me paraît tout à fait naturel et suffisamment justifié par les caractères communs aux diverses espèces qui le composent. L'unique espèce européenne est trop bien connue des ornithologistes pour qu'il soit nécessaire d'en donner ici une description détaillée. Les figures les plus remarquables qui en ont été publiées sont celles de la *Storia naturale degli Uccelli* (V. t. 572), de Savigny (*Hist. de l'Eg.* t. 10 f. 2), de Pallas (*Zoogr.* t. 73), de Werner (*Atlas* Temm. *Man. d'Orn.*), de Gould. (*B. of Eur.* V pl. 383), de Naumann (*N. Vög. Deutsch.* XII t. 315), de Kjaerbolling (*Orn. Dan.* t. 48 et Suppl. t. 27), de Bree (*B. of Eur.* IV), de Fritsch (*Vög. Eur.* t. 48 f. 6 et t. 49 f. 4) et de Shelly (*B. of Eg.* pl. 12).

La distribution géographique de cet oiseau n'est pas très-étendue. La région qu'il habite de préférence forme une zone tantôt étroite, tantôt plus large, et bordant les grandes eaux qui séparent les trois parties de l'ancien continent ou qui se trouvent à peu de distance de leurs limites communes : elle se borne donc aux parties tempérées de l'Asie occidentale, au nord de l'Afrique et à l'Europe méridionale. L'espèce a été trouvée par Pallas dans le midi de la Sibérie occidentale, depuis les monts Ourals jusqu'aux fleuves Irtisch et Obi, où elle fréquente les lacs et les marais des steppes de Barabinski, ainsi que ceux de Iset, non loin de Ekatérinenbourg. De là elle s'avance jusqu'à la mer Caspienne et habite également les flaques avoisinant la Sarpa (*Reise l. c.* et *Zoogr.* II p. 283), où elle est très-commune durant la saison de la reproduction

(Artzibascheff, *Bull. Soc. Nat. Moscou* t. 32 p. 105). Elle se montre aussi au printemps en Tauride (Pässler *J. F. O.* II p. 380), toutefois elle paraît y être assez rare à son passage d'automne, car M. Schatiloff cite la capture de trois femelles faite en Octobre et en Novembre (*Bull. Soc. Nat. Moscou*, t. 33, b., p. 511). On rencontre souvent l'espèce sur la mer d'Azof et la mer Noire, et elle visite aussi la Moldavie et la Valachie (Naumann *N. V. D.* XII, p. 156). On assure qu'elle niche dans les marais à l'embouchure du Danube; une femelle fut tuée sur le Bosphore, où l'espèce semble être rare, et M. Lilford l'a trouvée en Albanie (Elwes et Buckley *Ibis* 1870 p. 340). Elle est commune et peut-être sédentaire dans les Iles Ioniennes, sur le lac de Butrinto et sur les lagunes de Nicopolis (Powys, *Ibis* 1860 p. 354). On ne l'a vue que rarement et par couples en Grèce (v. d. Mühle *Beitr. Orn. Griech.* p. 127). Elle visite aussi les côtes de l'Asie Mineure et de la Syrie (v. Heuglin *Orn. N. Afr.* p. 1351). M. Tristram l'a observée sur la mer de Galilée, où elle paraît être sédentaire. Selon le même auteur, elle niche probablement dans le marais de Huleh (*P. Z. S.* 1864 p. 45 et *Ibis* 1868 p. 328). L'espèce passe l'hiver dans la Basse-Egypte (Rüppell, *Syst. Ueb. Vög. N. O. Afr.* p. 138); elle y est assez commune dans les lagunes du Delta; les lieux qu'elle y habite de préférence sont les grands lacs salés de Maréotis et de Menzaleh. Il se pourrait qu'on la rencontrât aussi dans le Fayoum, quoiqu'on ne l'ait pas encore observée sur le Nil au-dessus du Caire. M. Shelly l'a trouvée en Avril sur le marché d'Alexandrie (*Ibis* 1871 p. 316 et *B. of Eg.* p. 291); elle se tient donc aussi au printemps dans le Delta, toutefois on n'a pas encore la certitude qu'elle s'y reproduit (v. Heuglin *l. c.*). Elle est répandue sur les eaux de la province de Constantine (Labouysse, *Ann. sc. phys. nat. Soc.* etc. Lyon V, p. 32) et de la partie orientale de l'Atlas, car on la rencontre, çà et là, dans les mares au sud du marais de Zana et à Djendeli, et elle est commune dans les lagunes de El-Baheira; cependant on n'y a pas encore trouvé les œufs (Salvin *Ibis* 1859 p. 357 et 364). Elle fréquente d'ailleurs tous les grands lacs de l'Algérie, où elle se tient toute

l'année (*Expl. sc. de l'Alg.*, Loche, Ois. p. 400); elle se reproduit sur le lac de Fetzara (Buvry *J. f. O.* V, p. 123 et 131). M. Tristram l'a observée en Juin sur le lac de Bou Guizoun et en Décembre sur celui de Tuggurt, et en a recueilli des couvées sur le lac de Halloula (*Ibis* 1860 p. 82 et 163). L'espèce se propage dans les environs de Tanger (Carstensen, *Naum.* II, 1, p. 79). Elle n'est pas rare en Espagne (Jaubert, *Rev. Mag. Zool.*, 1856 p. 267); elle est même commune et sédentaire dans les bas marais près de San Lucar, où elle niche, mais elle se voit moins dans les environs de Séville (Saunders, *Ibis* 1871 p. 397). Elle s'est montrée accidentellement à Malte en Janvier 1864, par un fort mauvais temps (Wright, *Ibis* 1864 p. 291). On la trouve aussi en Sardaigne (Lesson *Tr. d'Orn.* p. 630), mais elle n'y est pas nombreuse; elle fréquente les étangs salés des environs de Cagliari (Temm., *Man. d'Orn.* IV p. 555); elle y niche, car M. Cara y a souvent vu en Mai les poussins accompagnés de leur mère (*Orn. Sarda*, p. 193). L'espèce arrive dans l'île dès la fin de l'hiver (Salvadori, *Cat. Ucc. Sard.*, p. 108). M. Brooke l'a vue fréquemment près d'Aristano en compagnie d'une grande troupe de Morillons, mais toujours par couples ou par individus isolés (*Ibis*, 1873, p. 343). Elle paraît plus rare en Sicile; on ne la rencontre que dans les marais méridionaux, aux environs de Syracuse et de Lentini (Benoit, *Orn. Sic.*, p. 206, et Malherbe, *F. Orn. Sic.*, p. 222); toutefois M. Lilford [1]) l'a vue assez souvent, en Mars 1874, dans les marais de Pantani près de Catane (*Ibis*, 1875, p. 16). L'espèce est également rare dans l'Italie continentale et particulièrement dans la partie septentrionale, mais elle l'est moins dans le midi de cette contrée; il est vrai que M. Costa ne la signale point dans la province de Naples, mais M. Salvadori l'a obtenue de cette région; le prince Bonaparte la cite parmi les oiseaux des environs de Rome (*F. d. It.*, Salvadori,

---

M. Lilford prétend (*Ibis* 1875, p. 9) que la Perdrix rouge (*Perdix* ou *Caccabis rufa*) est répandue actuellement dans quelques parties des Pays-Bas. Je puis assurer, au contraire, que cette espèce n'a jamais encore été observée à l'état sauvage dans ma patrie. On a fait quelques tentatives pour l'introduire dans les dunes maritimes de la Hollande, mais ces essais ont complétement échoué.

Ucc. p. 270). Savi l'a trouvée en Toscane pendant l'automne et l'hiver (*Orn. Tosc.* III p. 142); elle est de passage en Ligurie (Durazzo, *Ucc. Lig.*, p. 81). Selon Ninni, elle ne se montrerait dans la Vénétie que par les plus grands froids (Salvadori, *l. c.*). Enfin son apparition en Lombardie n'est qu'accidentelle (Bettoni, *Stor. Nat. Ucc. Lomb.*). On a observé l'espèce dans le midi de la France, notamment près des côtes de la Méditerrannée (Crespon, *Orn. Gard.*, p. 537) et, en Janvier 1846, aux environs de Grenoble; elle s'est même égarée jusque dans le nord de cette contrée, car un individu fut trouvé sur le marché de Dieppe dans l'hiver de 1842 (Degland, *Orn. Eur.* II. p. 477). Elle vient accidentellement sur les lacs de la Suisse (Schinz, *Eur. Fauna* I, p. 413); selon Necker, elle a été vue sur le Léman (De la Bêche *Zool. Journ.* I, p. 92); on l'a rencontrée en Février 1803 sur le Rhin, au-dessus de Bâle (Meisner et Schinz. *Vög. Schweiz*, p. 286), où d'ailleurs on l'a prise aussi au filet avec d'autres membres de la famille des Canards (Kettner, *Beitr. Rhein. Nat.* I, p. 95); elle visite en hiver, quoique très-rarement, le lac de Constance (Landbeck, *Syst. Aufz. Vög. Wurt.*, p. 78). L'espèce se montre de temps en temps en Autriche et en Hongrie (Bechstein, *Nat. Deutschl.*, IV, p. 985), où on a capturé tant les vieux que les jeunes sur le lac de Neusiedel, de même qu'à la fameuse chasse aux canards qui se fait aux environs de Holitsch (Finger, *Verh. Zool. Bot. Ver.*, VII, p. 557). Elle est de passage accidentel sur les rivières de la Transylvanie (Bielz, *Wirb. Sieb.*, p. 138), ainsi que dans la Bucowine, notamment sur le Bug et la Vistule (Zawadzki, *F. Gal. Buk. Wirb.*, p. 130). Elle visite aussi les eaux de la Moravie (Muller, *Verz. Mär. Vög.*, p. 50), ainsi que celles de la Silésie (Bechstein, *l. c.*), particulièrement dans la partie supérieure de cette province, avant le commencement des gelées (Gloger, *Ueb. Säug.*, *Vög. etc. Schles.*, p. 58); mais on l'a rencontrée aussi dans la basse Silésie, vers la fin d'Octobre, sur l'étang de Prustave (Naumann *N. V. D.* XII, p. 157). Elle s'est encore montrée en Thuringe (Bechstein, *Orn. Tasch.* II, p. 445, avec une figure du mâle), savoir sur les deux lacs salés

du Mansfeld. On a même capturé une paire sur un étang dans le Schleswig (Naum. *l. c.*) Il paraît enfin que l'espèce s'égare jusque vers les contrées qui forment le littoral méridional de la mer du Nord, car une femelle, qui fait partie de ma collection, fut tuée, le 27 Novembre 1874, dans la partie basse de la Nord-Hollande, située au nord de l'Y et traversée par la rivière le Zaan et par une multitude d'autres petits cours d'eau.

Cet oiseau est exclusivement aquatique. Il a les pieds trop placés en arrière pour qu'il puisse se mouvoir à terre avec facilité; par contre, il nage avec une grande agilité et plonge fort bien et très-longtemps. C'est dans l'eau qu'il cherche sa nourriture, qui consiste en insectes aquatiques, petits crustacés, limaces, mollusques bivalves, et en matières végétales. Il résulte des observations de M. Salvadori que ce Palmipède a beaucoup de peine à prendre son vol, même lorsqu'il se trouve sur l'eau; ce vol est d'ailleurs bas et pesant, vu que les ailes sont un peu voûtées et si courtes qu'elles atteignent à peine le croupion. De même que ses congénères, il se distingue des autres espèces de la tribu des Canards par sa manière de nager, en s'aidant de sa queue comme gouvernail, et en la tenant submergée ainsi que la partie postérieure du corps, particularité qui lui a valu le nom spécifique que lui a donné Pallas. Son attitude sur l'eau se rapproche le plus de celle du Garrot à longue queue (*Clangula hyemalis*). Il a la coutume de balancer la tête en nageant, habitude qui est surtout propre au mâle lorsqu'il poursuit la femelle. Celle-ci construit un nid à demi flottant, composé de tiges de plantes aquatiques et souvent recouvert des mêmes matériaux, sur un détritus de vieux roseaux, dans les jonchées les plus touffues des lacs et des étangs. La ponte — qui ne se fait en Russie que vers le mois de Juin — est de huit à douze œufs d'un blanc azuré, comparativement très-gros et à surface rugueuse, ayant l'apparence d'être couverts d'une couche de sable. Ils ont été figurés entre autres par Thienemann (*Taf. Col. Abb. Vög.*, t. 80 f. 4) et par Bädeker (*Eier Eur. Vög.*, t. 23 f. 5).

HARLEM, Mars 1875.

RÉACTION DU CHLORURE DE SOUFRE SUR L'ANILINE,

PAR

J. A. ROORDA SMIT.

Certaines idées théoriques, sur lesquelles je ne puis m'étendre ici, me faisaient désirer de connaître l'action qne le chlorure de soufre exerce sur l'aniline. Cette action, il est vrai, a déjà été étudiée par MM. Claus et Kral (*Deutsche Ber.*, 1871, p. 99), mais ces expérimentateurs ont obtenu des résultats un peu anormaux, parce que l'agent de dilution dont ils s'étaient servis pour faire réagir les matières intervenait lui-même dans la réaction, et qu'il se formait ainsi des produits différents de ceux auxquels on pouvait à priori s'attendre.

Ils essayèrent d'abord d'opérer sans agent de dilution, mais la réaction du chlorure de soufre et de l'aniline était alors si violente, qu'il en résultait un produit coloré en violet, qui n'offrait pas les caractères d'une combinaison définie, et que les auteurs regardèrent comme consistant uniquement en un mélange intime de carbone et de soufre.

La molécule d'aniline ayant donc éprouvé dans cette expérience une destruction complète, ils cherchèrent à modérer l'action au moyen d'un agent de dilution, et à cet effet ils employèrent, comme la substance en apparence la plus convenable, le sulfure de carbone.

Au lieu des produits qu'ils espéraient obtenir, ils virent toute-

fois prendre naissance d'autres matières, déjà connues. Le sulfure de carbone jouait un rôle actif dans la réaction, conformément à l'équation :

$$4\,C_6H_5.NH_2 + S_2Cl_2 + CS_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5 + 2\,C_6H_5.NH_2.HCl + 3\,S.$$

Le produit principal était donc la diphénylsulfurée, qui se forme aussi directement quand on chauffe l'aniline avec CS_2. La diphénylsulfurée réagissait ensuite avec $S_2\,Cl_2$, en donnant pour produits la triphénylguanidine et l'essence de moutarde phénylée :

$$2\,C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5 + S_2Cl_2 = C\left\{\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ N.\quad C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + C_6H_5.NCS + 3\,S + 2\,HCl.$$

Il s'agissait donc de trouver un dissolvant qui se comportât autant que possible, aussi bien à l'égard de l'aniline qu'à l'égard du chlorure de soufre, comme une matière neutre. Or, tel est le cas de l'éther absolument anhydre.

Pour commencer, toutefois, je tentai encore de réaliser la réaction de S_2Cl_2 sur l'aniline sans l'intermédiaire d'un agent de dilution, et cela en me fondant sur la préparation de l'acétanilide au moyen du chlorure d'acétyle et de l'aniline. Ces matières, en effet, sont également mises en présence l'une de l'autre sans aucun agent de dilution, et elles fournissent un bon produit, quoique la réaction soit tellement violente que chaque goutte de chlorure d'acétyle, en tombant dans l'aniline, produit un sifflement comparable à celui auquel donne lieu l'immersion d'un fer rouge dans l'eau.

Ayant donc mélangé de l'aniline et du chlorure de soufre, je vis non-seulement apparaître la coloration violette qu'ont observée MM. Claus et Kral, mais je constatai en outre la formation de vapeurs brunes.

La masse violette, qui résultait de cette réaction, se dissolvait dans l'eau et dans l'alcool (ou y demeurait suspendue en particules très fines). Après des lavages prolongés, il resta sur le filtre une matière brune, qui était insoluble dans l'eau et dans

l'alcool, mais dont je n'ai pas fait une étude ultérieure.

Après cet essai préliminaire, j'eus par la suite toujours recours, pour opérer la réaction, à de l'éther desséché avec soin, c'est-à-dire, traité d'abord par le chlorure de calcium et la chaux vive, puis, après distillation, séché sur le sodium.

L'aniline dont j'ai fait usage avait été obtenue par la distillation soigneusemement fractionnée de l'aniline du commerce; elle bouillait à 182°.

Le chlorure de soufre contenait généralement un peu plus de chlore que ne l'exigeait la formule S_2Cl_2.

1. 50 grammes d'aniline (point d'ébull. 182°) furent dissous dans environ ½ litre d'éther anhydre, dans un matras spacieux.

Le matras était fermé par un bouchon percé de deux ouvertures, dont l'une embrassait le bec d'un entonnoir à robinet, tandis que l'autre était en relation avec un réfrigérant ascendant.

Dans l'entonnoir se trouvaient 18 grammes de chlorure de soufre, qu'on laissait couler goutte à goutte dans la solution d'aniline. Bien que le matras fût fortement refroidi et que la solution fût assez étendue, la réaction n'en était pas moins encore très vive; elle donnait lieu à la précipitation de chlorhydrate d'aniline, de soufre et d'autres matières insolubles dans l'éther.

La solution éthérée, séparée par le filtre du chlorhydrate d'aniline, du soufre, etc., fut abandonnée à l'évaporation spontanée à l'air.

Le lendemain, il s'y était déposé quelques cristaux, qu'on reconnut pour du chlorhydrate d'aniline. Aucune cristallisation ultérieure ne put être obtenue dans la masse, qui devint verte et résineuse par le séjour à l'air. Cette masse ayant été recouverte d'acide chlorhydrique étendu, une partie fut dissoute, et une autre partie, brune et résineuse, resta sans se dissoudre; celle-ci, laissée pendant plus de 8 semaines sous une couche d'acide chlorhydrique étendu, avait pris une structure distinctement cristalline, tandis que la couleur était passée du brun au gris clair.

Des tentatives ayant pour but de préparer au moyen de la masse primitive un dérivé nitré cristallin échouèrent, parce que,

avec l'acide nitrique rouge et fumant, la réaction était tellement violente que la masse entrait en combustion en laissant du charbon; avec l'acide sulfo-nitrique, la masse se carbonisait également, et après l'avoir fait bouillir avec HNO_3 étendu, on ne réussit pas davantage à en retirer quelque chose de cristallin.

2. Une seconde portion d'aniline, également de 50 grammes, fut dissoute dans la même quantité d'éther anhydre que ci-dessus, et traitée par la même quantité de chlorure de soufre.

La réaction achevée et la filtration opérée, on distilla le liquide éthéré au bain-marie pour chasser l'éther, après quoi on le chauffa dans une cornue sur la flamme libre.

Vers 180° à 183° le thermomètre resta constant et il passa un peu d'aniline.

Ensuite la température s'arrêta peu de temps entre 220° et 230°, et il distilla une huile jaune, d'odeur désagréable.

Après cela, le thermomètre monta brusquement jusque vers 250° à 280°, température à laquelle la masse contenue dans la cornue se carbonisa complétement. Au-dessous, il passa encore des vapeurs, qui se condensèrent dans le récipient.

Les derniers produits, distillés entre 220° et 280°, furent recueillis ensemble, dans le même récipient. Au bout de peu d'instants il s'y déposa des cristaux, qui furent isolés à l'aide du filtre. Ces cristaux n'étaient pas homogènes, mais de deux espèces évidemment différentes.

Les uns formaient des aiguilles blanches, soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 103°.

Les autres se présentaient en prismes jaune clair, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Malheureusement, je ne réussis pas à obtenir ces cristaux en quantité suffisante pour en faire une étude spéciale.

3. La réaction étant conduite entièrement comme dans les deux cas précédents, la solution filtrée fut d'abord distillée au bain-marie pour éloigner l'éther, et ensuite soumise à la distillation dans un espace où la tension de l'air était réduite à environ 550 mm.

Sous cette pression, il distille vers 180° à 185° une huile jaune,

d'une odeur désagréable rappelant à la fois celle de l'aniline et celle de l'essence de moutarde, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et l'acide chlorhydrique étendu. Traitée par l'acide nitrique rouge et fumant, cette combinaison prend feu et brûle en laissant du charbon; elle se résinifie et se carbonise aussi sous l'action d'un mélange des acides sulfurique et nitrique. Bouillie avec l'acide nitrique étendu, elle est attaquée et donne naissance à NO^2. Une solution aqueuse de brome est immédiatement décolorée par elle, et le liquide devient trouble, comme s'il s'y précipitait du soufre. Après ébullition avec une solution faible de soude, le liquide ne donne pas de réaction par le nitroprusside de sodium.

Le bichlorure de platine fait apparaître dans la solution chlorhydrique un précipité d'aiguilles soyeuses gris jaunâtre. Le caractère basique de la matière est encore prouvé par le fait qu'elle réagit très facilement avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle, quoique d'une manière beaucoup moins violente que l'aniline. Il se forme ainsi des combinaisons cristallines parfaitement définies, qui ne réagissent plus avec les chlorures en question, même quand on les chauffe avec eux.

Le point d'ébullition de la combinaison oléagineuse primitive se trouve vers 230° à 240°. Toutes les tentatives faites pour la solidifier, telles que le refroidissement par l'évaporation rapide du sulfure de carbone, etc., échouèrent. Elle se colore légèrement en vert à l'air, et sous la pression atmosphérique ordinaire elle n'est pas volatile sans décomposition.

1. 0,3462 gr. ont donné 0,8476 gr. CO_2 et 0,1838 gr. H_2O
2. 0,3613 „ „ „ 0,8870 „ CO_2 et 0,1853 „ H_2O
3. 0,2365 „ „ „ 0,2397 „ $BaSO_4$
4. 0,3475 „ „ „ 0,3559 „ $BaSO_4$
5. 0,3140 „ „ „ 44,2 c.c. N
   (t = 14, B = 758)
6. 0,3484 „ „ „ 40 c.c. N
   (t = 11, B = 759,2)

Trouvé.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	66,7	66,9				
H	5,89	5,69				
S			12,1	14,16		
N					13,2	13,6

Calculé pour $C_{12}H_{12}N_2S$.

C =	66,66
H	5,55
S	14,8
N	12,9

La composition de cette combinaison répond donc à la formule $C_{12}H_{12}N_2S$.

Ainsi qu'il a déjà été dit ci-dessus, elle présente un caractère basique et forme des sels avec les acides. Le chlorhydrate donne avec le bichlorure de platine, comme nous l'avons vu, un précipité de cristaux aciculaires soyeux. La composition de ce sel double est exprimée par la formule

$$C_{12}H_{12}N_2S.\ 2HCl.\ PtCl_4.$$

0,3572 gr. ont donné 0,1115 Pt.

trouvé	calculé
31,2 pour cent Pt.	31,47

Dans la thioanilide il y a encore 2 atomes d'hydrogène disponibles, qui peuvent facilement être remplacés par des radicaux d'acides. Elle se comporte donc comme amine-amide quaternaire.

Concernant la structure de la thioanilide, il ne peut, à mon avis, y avoir de doute, si l'on considère le mode de formation de cette combinaison ainsi que son caractère basique.

Lorsque des chlorures acides agissent sur l'aniline, il se produit toujours des anilides, c'est-à-dire, que de l'acide chlorhydrique

est éliminé et que le radical acide se substitue à un atome d'hydrogène du groupe NH_2. Il suffit de rappeler l'acétanilide, la phosphoranilide et la phosphanilide, pour montrer que la réaction des chlorides sur une combinaison $R.NH_2$ peut être représentée par la formule générale :

$$R.NH_2 + \overline{R}Cl = R.NH\overline{R} + HCl.$$

A raison de ses propriétés et de son mode de formation, la combinaison dont il s'agit ici doit donc être rapportée à la classe des anilides, et c'est pourquoi je lui ai donné le nom de *thioanilide*. La réaction du chlorure de soufre sur l'aniline peut, par suite, être exprimée par l'équation :

$$4\,C_6H_5.NH_2 + S_2Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\right\} S + 2\,C_6H_5.NH_3Cl.$$

La thioanilide est donc tout à fait comparable à la succinanilide :

$$\overset{\prime\prime}{S}\left\{\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. \qquad\qquad C_4\overset{\prime\prime}{H}_4O_2\left\{\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

thioanilide. succinanilide.

En chauffant l'aniline avec du soufre, MM. Merz et Weith ont obtenu la thioaniline, qui est isomère avec la thioanilide (*Berl. Ber.*, 1871, p. 384). Dans ce cas, la substitution de 2 at. H par $\overset{\prime\prime}{S}$ a lieu dans le noyau benzolique lui-même, et les atomes H du groupe NH_2 ne sont pas attaqués. La preuve qu'il en est ainsi, c'est que, suivant les auteurs qui viennent d'être cités, le benzol, chauffé avec du soufre, donne du sulfure de phényle. Une autre preuve a été fournie par M. Kraft, qui a obtenu la thioaniline au moyen du sulfure de phényle, en le transformant d'abord en combinaison nitrée, puis en combinaison amidée (*Berl. Ber.*, 1874, p. 384) :

$$(C_6H_5)_2S + 2\,HNO_3 = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4(NO_2) \end{matrix}\right\} S$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NO_2 \end{matrix}\right\} S - O_4 + H_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}\right\} S.$$

Cet ensemble de faits donne pour la structure de la thioaniline :

$$NH_2 . C_6H_4 . S . C_6H_4 . NH_2 ,$$

c'est-à-dire, qu'ici le soufre est directement lié au noyau carboné du benzol, tandis que dans la thioanilide, sans aucun doute, le soufre est directement uni aux atomes d'azote de l'aniline, de cette manière :

$$C_6 H_5 . NH — S — NH . C_6 H_5 .$$

Les principales différences, quant aux propriétés physiques, sont :

Thioaniline.	Thioanilide.
ond à 105° et n'est pas volatile.	est encore liquide à —20° et est volatile.

La thioanilide peut donc être considérée comme le dérivé diphénylé de l'amide encore inconnue $NH_2 . S . NH_2$.

Dérivé acétylique. La thioanilide contient encore 2 atomes d'hydrogène basique, qui peuvent être remplacés par des radicaux acides. Elle réagit facilement avec le chlorure d'acétyle, bien que l'action ne soit à beaucoup près pas aussi violente que celle de l'aniline. Dans cette réaction, la masse entière se solidifie.

A une solution de thioanilide dans l'éther anhydre j'ajoutai goutte à goutte du chlorure d'acétyle. La combinaison acétylée ainsi obtenue était une poudre blanche, peu soluble dans l'éther, plus facilement soluble dans l'alcool. On la fit cristalliser dans l'alcool; ces cristaux, séchés à l'air, fondaient vers 125° à 126°.

1. 0,4305 gr. ont donné 0,3206 gr. $BaSO_4$
2. 0,4675 „ „ „ 38 c.c. N
(t = 10, B = 752)

Ces chiffres conduisent à la formule $C_{16} H_{16} N_2 O_2$ f:

	trouvé. 1.	trouvé. 2.	calculé.
N	9,62		9,33
S		10,66	10,22

La diacétylthioanilide est isomère avec la diacétylthioaniline de

MM. Merz et Weith (*loc. cit.*), obtenue en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la thioaniline :

$$S\left\{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right. + 2\,C_2H_3O.Cl = S\left\{\begin{matrix}C_6H_4.NH.C_2H_3O\\C_6H_4.NH.C_2H_3O\end{matrix}\right. + 2HCl$$

Diacéthylthioaniline.

Le dérivé acétylé préparé par moi doit avoir une autre constitution, que nous pouvons déduire de son mode de formation :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.NH\end{matrix}\right\}S + 2\,C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N—S—N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right. + 2HCl.$$

Diacétylthioanilide.

J'ai aussi essayé d'obtenir la diacétylthioanilide par l'action de S_2Cl_2 sur l'acétanilide. J'intervertissais ainsi l'ordre des réactions : précédemment, j'avais fait agir d'abord le chlorure de soufre sur l'aniline, puis le chlorure d'acétyle sur le produit formé ; maintenant, je voulais traiter d'abord l'aniline par le chlorure d'acétyle, puis le produit par le chlorure de soufre. Ces réactions peuvent se résumer dans les formules suivantes :

1. *a.* $2\,C_6H_5.NH_2 + S_2Cl_2 = (C_6H_5.NH)_2\,S + S + 2\,HCl$

   b. $(C_6H_5.NH)_2\,S + 2\,C_2H_3O.Cl = (C_6H_5.N.C_2H_3O)_2\,S + 2\,HCl$

2. *a.* $C_6H_5.NH_2 + C_2H_3O.Cl = C_6H_5.NH.C_2H_3O + HCl$

   b. $C_6H_5.NH.C_2H_3O + S_2Cl_2 = (C_6H_5.N.C_2H_3O)_2S + S + 2\,HCl.$

Je versai donc du chlorure de soufre sur de l'acétanilide. Il y eut réaction, accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique ; toutefois, je ne réussis pas à retirer de la masse quelque chose de cristallin, vu qu'il s'était formé des produits résineux, colorés en brun.

En conséquence, je recommençai l'essai, en ajoutant cette fois de l'éther anhydre ; mais, dans ces conditions, le chlorure de soufre n'agissait qu'incomplétement sur l'acétanilide (ou peut-être n'agissait pas du tout). Après avoir laissé l'éther s'évaporer spontanément par l'exposition à l'air, ce qui occasionna aussi la

décomposition du chlorure de soufre, je traitai la masse par l'eau bouillante, dans laquelle tout fut dissous, sauf le soufre mis en liberté. Les cristaux qui se déposèrent de cette solution aqueuse fondaient à 112°, et consistaient par conséquent en acétanilide inaltérée.

Je ne suis donc pas encore parvenu par cette voie à obtenir la diacétylthioanilide; c'est une question, toutefois, sur laquelle je compte revenir.

Les différences physiques essentielles entre la diacétylthioaniline, préparée par MM. Merz et Weith, et la diacétylthioanilide, trouvée par moi, sont les suivantes:

Diacétylthioaniline.	Diacétylthioanilide.
difficilement soluble dans l'alcool froid; fond vers 213°,5 à 215°.	très soluble dans l'alcool; fond vers 125° à 126°.

Dérivé benzoylique. La thioanilide réagit aussi, facilement, avec le chlorure de benzoyle, et la masse entière se solidifie. Ici également, l'action n'est à beaucoup près pas aussi énergique que dans le cas de l'aniline. Je répétai l'expérience en dissolvant la thioanilide dans l'éther anhydre et ajoutant goutte à goutte le chlorure de benzoyle. Le produit, qui est peu soluble dans l'éther, se précipite en une poudre d'un blanc de neige, que je fis cristalliser dans l'alcool chaud. Ce corps est peu soluble dans l'alcool froid, et la solution alcoolique chaude le laisse déposer presque immédiatement en lamelles brillantes, qui fondent à 150°.

La composition de cette combinaison s'accorde avec la formule

$$C_{26}H_{20}N_2O_2S.$$

1. 0,4225 gr. ont donné 0,2709 gr. $BaSO_4$
   0,3340 „ „ „ 49,5 c.c. N.
   (t = 12, B = 752,5)

Ce qui a été dit au sujet de la constitution du dérivé acétylique s'applique aussi au corps actuel, de sorte que sa formule rationnelle devient:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\} N-S-N \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO.C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

Dibenzoylthioanilide.

Toutes ces combinaisons se déduisent de l'amide inconnue $NH_2.S.NH_2$, en remplaçant dans celle-ci les atomes H par des radicaux R. On obtient ainsi:

$$S\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right. \qquad S\left\{\begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix}\right. \qquad S\left\{\begin{matrix} NRR' \\ NRR' \end{matrix}\right.$$

Amide inconnue. Thionanilide, le dérivé diphénylé. Diacétylthioanilide.

A raison de cette circonstance, et comme suite au travail actuel, je me propose de faire quelques recherches sur cette amide $NH_2.S.NH_2$. Ailleurs [1]) j'ai développé différentes raisons qui me conduisent à attribuer au sulfure d'azote la formule NH=S et non la formule NS. Or, si le sulfure d'azote est une imide HN=S, nous pourrons peut-être obtenir avec NH_3 la réaction suivante:

$$HN=S + NH_3 = NH_2.S.NH_2.$$

En faisant agir les chlorures sur HN=S, on verra peut-être se produire la réaction

$$NHS + RCl = HCl + RNS.$$

Je crois déjà avoir obtenu une combinaison R.NS, comme produit accessoire de la réaction du chlorure de soufre sur l'aniline. Dans cette réaction, le rendement en thioanilide est toujours très faible, et par cela seul il devient probable qu'il se forme beaucoup de produits secondaires.

Lorsqu'on distille la thioanilide sous une pression inférieure à celle de l'atmosphère, il reste dans la cornue un résidu non volatil, qui se carbonise.

Après que, dans l'opération précédemment décrite, le résidu de la distillation de l'éther a été traité par l'acide chlorhydrique pour

[1]) Voir ma Thèse: *Over de amiden der zwavelzuren en hunne substitutieprodukten.*

séparer la thioanilide, il reste une matière résineuse brun clair. Au bout de 8 semaines de contact avec l'acide chlorhydrique, cette matière avait pris une structure cristalline, mais sa quantité était trop faible pour qu'on pût en faire l'étude. Peut-être était-ce la phénylsulfimide, qui aurait pu se former d'après la réaction suivante:

$$C_6H_5.NH_2 + S_2Cl_2 = 2HCl + S + C_6H_5.NS.$$

Je me réserve de revenir plus tard sur cette réaction.

En terminant, je dois adresser mes remercîments les plus sincères à mon ami M. G. Janse, pour le soin et le zèle avec lesquels il m'a assisté dans ces recherches.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR LE POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE DES PRINCIPAUX ALCALOÏDES DU QUINQUINA A L'ÉTAT LIBRE ET A L'ÉTAT COMBINÉ,

PAR

A. C. OUDEMANS Jr.

Introduction.

La recherche du pouvoir rotatoire des combinaisons chimiques, qui jusqu'ici n'avait guère trouvé d'application pratique que dans la détermination quantitative des sucres, commence à acquérir aussi quelque importance comme moyen d'apprécier la valeur des écorces de quinquina et la nature des alcaloïdes qu'elles renferment.

Depuis assez longtemps déjà, M. le Dr. J. E. de Vry s'est servi de ce moyen avec succès, pour porter un jugement approximatif sur la richesse en quinine des alcaloïdes extraits des écorces.

Toutefois on pourrait, à mon avis, en tirer parti sur une échelle encore beaucoup plus large, si on possédait une connaissance exacte du pouvoir rotatoire spécifique que chacun des alcaloïdes du quinquina, en particulier, présente dans des dissolutions de nature diverse. Cette seule connaissance, en effet, nous conduirait, dans des circonstances favorables, à la détermination

quantitative de chacun des alcaloïdes qui existent dans le produit brut fourni par l'écorce.

Si l'on passe en revue tout ce qui a été publié au sujet du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes du quinquina, on doit reconnaître que d'une part nous manquons encore presque entièrement des données nécessaires pour le but ci-dessus marqué, et que d'autre part les résultats des observations faites jusqu'ici sont si incertains, qu'il est impossible de s'y fier.

D'abord, en effet, on a presque toujours admis, à tort, que le pouvoir rotatoire des matières actives, dissoutes dans des liquides inactifs différents, reste le même; et, en second lieu, il y a souvent tant de divergence entre les nombres obtenus par les divers savants qui ont expérimenté sur ce sujet, qu'un nouvel examen est en tout cas nécessaire pour décider de quel côté se trouve la vérité.

Pénétré des imperfections et des longueurs qui affectent toutes les méthodes aujourd'hui connues pour le dosage des alcaloïdes du quinquina, et convaincu de l'utilité qu'il y aurait à les remplacer, si c'est possible, par un procédé plus court et plus sûr, je me suis longtemps occupé de l'étude du pouvoir rotatoire spécifique des principaux membres de ce groupe, en tenant compte des différentes circonstances qui influent sur sa valeur.

Dans cette étude, je me suis attaché principalement aux points suivants:

1°. Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes du quinquina pris à l'état de pureté et en dissolution dans des liquides neutres, inactifs.

2°. Rechercher de quelle manière le p. r. s. de ces substances est modifié par leur combinaison et leur sursaturation avec un acide; examiner ensuite si la quantité et la nature de l'acide ajouté en excès ont quelque influence.

3°. Des données obtenues déduire une méthode pour la détermination de la quantité de chacun des alcaloïdes du quinquina qui existent dans un mélange de ces combinaisons, et cela, autant que possible, uniquement par la mesure du pouvoir rotatoire que le

mélange en question présente quand il est dissous dans divers liquides.

En commençant ces recherches, je ne me dissimulai nullement les difficultés avec lesquelles je pouvais avoir à lutter dans une question aussi complexe, et j'étais parfaitement préparé à l'éventualité que le but final se trouverait être impossible à atteindre; mais je me consolais en songeant que le travail entrepris n'en aurait pas moins son utilité, et contribuerait nécessairement à augmenter nos connaissances touchant les lois par lesquelles sont régis les phénomènes de la polarisation circulaire.

Jusqu'à quel point j'ai réussi dans mes tentatives, c'est ce que les pages suivantes pourront apprendre.

Avant de passer à la communication des résultats obtenus, je crois devoir faire connaître la méthode suivie pour l'examen, tant parce que l'appréciation du degré d'exactitude atteint est étroitement liée à cette connaissance, que parce que l'expérience acquise par moi durant une couple d'années pourra peut-être servir à d'autres, et les préserver des erreurs et des fautes dans lesquelles je suis plus d'une fois tombé au début de mes recherches. La conviction s'est, en effet, de plus en plus établie dans mon esprit, que des circonstances en apparence futiles peuvent exercer une influence très appréciable sur l'exactitude des observations concernant le pouvoir rotatoire spécifique.

I.

Description de la méthode d'examen.

a. L'appareil. L'instrument dont je me suis servi est le même polaristrobomètre dont j'avais déjà fait usage dans une occasion antérieure [1]). Il sort des ateliers de M. Hofman, à Paris, et était primitivement pourvu d'un polariscope de Savart, qui laissait bien quelque chose à désirer; par les soins de mon ci-devant collègue M. van de Sande Bakhuyzen, cette partie de l'instrument fut remplacée par un polariscope meilleur, de la fabrique de M. Steg,

[1]) Voir *Arch. Néerl.*, t. VIII, p. 63 et suiv.

à Hambourg. C'est avec l'appareil ainsi corrigé qu'ont été exécutées toutes mes observations.

Lorsqu'on opère avec la lumière simple du sodium, et que, observant les raies noires horizontales dans le champ de la lunette, on les fait successivement s'évanouir autant que possible dans les quatre quarts du cercle, on remarque que le dessin formé par les franges restantes n'est pas le même pour chacun des quatre zéros. Chaque quart de cercle a sous ce rapport une *physionomie* propre. Pour arriver à des résultats exacts, il est nécessaire que cette circonstance soit prise en sérieuse considération; on doit bien s'imprimer dans la mémoire le dessin particulier des franges restantes, tel qu'on l'a observé d'abord, et tâcher de le reproduire exactement après l'interposition du liquide actif.

Avec l'instrument dont je me suis servi, cette condition n'était pas également facile à remplir dans les différents quarts du cercle, de sorte que deux des quatre observations de chaque série étaient toujours plus exactes que les deux autres. En ceci, toutefois, le plus ou moins d'intensité de la source lumineuse a beaucoup d'influence. Avec une bonne lumière, l'observation est en général plus facile et plus exacte qu'avec une lumière faible.

Mais on peut aussi dépasser ici certaines limites. Pour ce qui me regarde, au moins, j'ai trouvé qu'avec une lumière jaune *par trop* forte on n'atteint pas une exactitude aussi grande qu'avec une lumière d'une intensité un peu moindre. Pour la même raison, il n'a pas été possible de faire le soir, ou dans une pièce complétement obscure, des observations pouvant rivaliser en exactitude avec celles qui avaient été exécutées de jour. Le soir, ou dans l'obscurité complète, l'œil était trop sensible; par suite, certaines raies, qui étaient invisibles le jour, se laissaient quelquefois encore distinguer, et le dessin des franges devenait trop confus. Ce qui m'a satisfait le mieux, c'est l'observation de jour, dans une pièce où régnait, grâce aux jalousies baissées, une lumière tempérée toute particulière.

b. Les tubes. Au polaristrobomètre, que je possède, sont joints quatre tubes de verre à enveloppe en cuivre, de longueurs et

de capacités différentes, qui se ferment aux deux extrémités à l'aide de plaques de verre à faces parallèles. Deux vis, qui s'adaptent aux bouts de l'enveloppe en cuivre, servent à serrer les plaques de verre, de manière à empêcher le liquide de s'échapper.

Déjà dans mes expériences antérieures j'avais trouvé ces tubes d'un usage peu convenable, parce que:

1°. Ils ont une trop grande capacité et exigent par conséquent trop de liquide.

2°. Les fuites du liquide ne sont pas entièrement évitées, incommodité qui se fait surtout sentir quand on opère sur des liquides acides, capables d'attaquer le cuivre de l'appareil.

Il y a toutefois encore une autre raison, plus importante, pour laquelle je me méfiais des tubes en question. Il me semblait que les obturateurs de verre, lorsque par le serrage des vis ils se trouvaient un peu fortement comprimés, devaient présenter des phénomènes de polarisation, qui nécessairement exerceraient une influence nuisible sur l'exactitude de l'observation.

Ainsi que je l'ai reconnu plus tard, M. Scheibler avait déjà signalé cette source d'erreur, et fait remarquer en outre que beaucoup de lames obturatrices, même sans être comprimées, et par suite d'un refroidissement inégal lors de la fabrication du verre, montrent à un si haut degré les phénomènes de la double réfraction et de la polarisation chromatique, qu'il peut en résulter une erreur assez notable dans le dosage du sucre par le saccharimètre.

En conséquence, au lieu des tubes qui accompagnaient le polaristrobomètre, j'ai cru devoir en employer d'autres, auxquels les obturateurs étaient fixés une fois pour toutes et qui pouvaient recevoir toujours la même position dans la coulisse de l'instrument.

Pour cela, j'ai choisi des tubes droits, d'une longueur d'environ 3 décimètres, et d'une largeur telle que le diamètre de la section transversale mesurait 6—7 millimètres. Leurs extrémités furent soigneusement dressées sur une pierre d'émeri fin, puis, après que la longueur du tube eut été déterminée à $^1/_{20}$ de

---

[1]) *Berichte d. chem. Gesellsch.*, I, p. 268.

millimètre près à l'aide du comparateur, ces extrémités furent fermées à demeure au moyen de plaques de verre dont les faces étaient rigoureusement parallèles. Pour fixer ces plaques, j'eus recours à la colle-forte russe, qui, une fois bien sèche, résiste longtemps, comme on le verra plus loin, aux influences extérieures et ne se ramollit pas facilement.

Sur le milieu du tube était soudé perpendiculairement, à la lampe d'émailleur, un petit tube de verre, qui devait servir à introduire et à faire écouler les liquides soumis à l'examen.

La capacité des tubes était en moyenne de 17—20 c.c.

Pour faire coïncider l'axe des tubes avec l'axe optique de l'instrument, les tubes sont entourés d'une monture en laiton pouvant glisser sur eux en faisant légèrement ressort, et à laquelle sont fixées deux plaques métalliques annulaires, dont le plan est perpendiculaire à l'axe du tube. Les dimensions de ces plaques doivent être telles, que leur contour s'adapte exactement à l'intérieur de la coulisse cylindrique du polaristrobomètre.

La forme des tubes est donc celle qui est représentée, à la moitié de la grandeur véritable, dans la fig. 1, Pl. I.

Lorsque la température du liquide à étudier doit rester très constante pendant toute la durée de l'observation, ou lorsque le p. r. s. doit être déterminé à des températures qui diffèrent beaucoup de celle de l'air ambiant, le tube est placé dans une petite auge de cuivre, où il est entouré d'eau à une température fixe.

La disposition de cette auge sera aisément comprise à l'aide de la fig. 2, qui la montre au $\frac{1}{3}$ de la grandeur naturelle.

La partie cylindrique A B s'adapte presque exactement dans la coulisse du polaristrobomètre. Par les plans F G K L et D E J H l'auge vient reposer sur les bords de la coulisse. Le tube y est placé de telle sorte que son axe coïncide avec l'axe optique de l'appareil. Si la position du tube laisse encore à désirer, on peut y remédier en relevant un peu l'auge, du côté où cela est nécessaire, à l'aide de petits morceaux de papier ou de quelque chose d'analogue. M est un petit entonnoir pour l'introduction de l'eau, N une décharge pour la sortie.

Le tube est fixé à demeure dans l'auge de la manière suivante.

Avant d'appliquer les obturateurs, on fait passer les extrémités du tube par les ouvertures qui se trouvent dans les parois transversales de l'auge et qui se prolongent en une douille cylindrique de laiton. L'espace entre la paroi externe du tube de verre et la paroi interne de la douille est bouché par un morceau de tube de caoutchouc. Lorsque le tube se trouve ainsi fixé, de façon que l'ajutage C soit vertical, les verres obturateurs sont lutés sur les extrémités du tube au moyen de colle russe. Il va sans dire que la longueur des tubes de verre doit dépasser de quelques millimètres la distance entre les parois transversales de l'auge.

Lorsqu'on veut observer à des températures constantes qui ne diffèrent pas beaucoup de celle du milieu ambiant, on remplit l'auge autant que possible avec de l'eau au degré de chaleur voulu. La quantité de liquide que l'auge peut contenir est assez grande pour que sa température n'éprouve que des variations à peine sensibles pendant la durée d'une couple de séries d'observations. Si cette durée se prolonge et que la température ne reste pas suffisamment stationnaire, il est encore facile, en ajoutant un peu d'eau plus froide ou plus chaude, de maintenir la température entre les limites où l'observation doit se faire.

Mais lorsqu'on se propose d'effectuer les observations à des températures qui s'écartent notablement (8 — 10° C) de celle de l'atmosphère ambiante, il devient nécessaire d'invoquer le secours d'un aide, qui maintienne le liquide de l'auge à un degré de chaleur à peu près fixe, en laissant arriver de l'eau chaude ou froide et agitant continuellement [1]).

Je n'ai pas besoin de faire remarquer qu'on ne peut opérer

[1]) J'ai constaté à différentes reprises que les observations de ce genre donnent des résultats affectés d'erreurs plus grandes que celles qu'on commet lorsque la température du liquide à examiner est à peu près la même que celle de l'espace ambiant. Ce phénomène tient sans doute en partie à l'impossibilité d'obtenir réellement une température tout à fait constante dans le liquide soumis à l'expérience; mais, pour une bonne part aussi, il doit être attribué à de petits déplacements des parties inférieures de l'appareil, déplacements dus à la chaleur rayonnante qui provient du réservoir d'eau.

de cette manière qu'entre des limites de température relativement étroites. Si l'on voulait étendre ces limites, il serait nécessaire d'employer un appareil où les différents instruments, réunis dans le polaristrobomètre, fussent montés séparément, et où le liquide à examiner pût être chauffé d'une façon indépendante.

Pour la détermination du pouvoir rotatoire des matières actives, on a affaire à des solutions de toute nature. Souvent ce sont des solutions aqueuses, d'autres fois des solutions dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme.

Au commencement de mes recherches, je me suis donné beaucoup de peine pour trouver un bon lut, par lequel on pût obtenir une adhérence solide des verres obturateurs dans le cas où l'on opérait sur des dissolutions aqueuses, neutres ou acides. Dans ces tentatives, je partais tacitement de la supposition que la colle forte ne pourrait pas servir en pareille circonstance, parce qu'elle serait beaucoup trop vite ramollie. Mais le hasard m'apprit que, même quand il s'agit de liquides aqueux acides, la colle russe peut très bien être employée comme lut, si l'on procède avec quelques précautions, et qu'on ait soin de laisser sécher fortement la colle après qu'elle a été appliquée, et d'en mettre une couche assez épaisse sur la jointure à la surface externe du tube. Les observations sont ordinairement terminées avant que l'action de l'eau se fasse sentir d'une manière appréciable; parfois on peut observer pendant des heures entières sans que les obturateurs se détachent. Si, à la fin du travail de chaque jour, on lave les tubes avec de l'alcool concentré, et que, après les avoir fait égoutter autant que possible, on les laisse sécher jusqu'au lendemain, on peut continuer à s'en servir pendant plusieurs semaines, et même pendant plusieurs mois.

L'épaisseur de la mince couche de colle, qui est interposée entre les obturateurs et les extrémités du tube de verre, peut être négligée sans aucun inconvénient; je m'en suis assuré en comparant la distance des faces internes de ces obturateurs avec la longueur des tubes, obtenue par mesure directe à l'aide du comparateur.

c. Les matras de jauge. Pour préparer les solutions que je voulais examiner, je me suis servi, comme précédemment, de petits matras de 20—40 c.c. de capacité. De même que dans les appareils qu'on emploie pour préparer les liqueurs titrées, une marque faite au col du matras indiquait le volume en c. c. entiers. Parfois le col portait en outre une division en dixièmes de c. c., tracée au diamant, laquelle dispensait de l'obligation de remplir anxieusement jusqu'à la marque juste, et permettait d'évaluer jusqu'aux centièmes de c. c. Le diamètre de la section transversale du col était d'environ 7 millimètres dans les matras de 20 c.c. Avec ces petits appareils, le volume exact pouvait être déterminé à environ $\frac{1}{1400}$ près.

Il est commode d'avoir à sa disposition une demi-douzaine des matras de 20 c. c., afin de ne pas être obligé de nettoyer et de sécher chaque matras immédiatement après qu'on en a fait usage.

Avant de peser les matras lavés et séchés, il est bon, et même nécessaire, de les placer près de la balance et de les y laisser au moins ½ heure. Lorsque cette précaution était négligée, j'ai trouvé plus d'une fois des différences de 0,4—0,8 milligramme dans le poids des matras, et j'ai vu ce poids augmenter d'une manière appréciable pendant la pesée même. Or, quand il s'agit d'examiner des matières très difficilement solubles, on a souvent à peser des quantités assez minimes (par ex. 0,100 gramme pour la cinchonine). Une erreur de poids d'une couple de dixièmes de milligramme pourrait avoir alors une influence très sensible sur l'exactitude du résultat final.

d. La source de lumière. Comme source de lumière j'ai employé un brûleur à gaz d'une forme spéciale, que M. Hofman avait joint au polaristrobomètre fourni par lui. Il se compose d'un bec tubulaire en cuivre, qui, tout comme le support de la mèche d'une lampe à modérateur, est entouré d'une pièce en cuivre mobile, propre à recevoir un verre de lampe. La plaque de cuivre, sur laquelle ce verre repose, laisse passer à glissement doux un fil de cuivre vertical, placé en dehors de la flamme; à ce fil est fixé un petit fil horizontal en platine, dont l'autre extrémité se recourbe en œillet.

Celui-ci étant garni de carbonate de sodium et porté à la bonne hauteur dans la flamme incolore de la lampe, on obtient la lumière monochromatique dont on a besoin.

Comme il est essentiel pour l'exactitude des observations que la flamme ait une coloration jaune assez intense, et comme la disposition ci-dessus décrite ne satisfaisait qu'imparfaitement à cette condition, je l'ai modifiée, en remplaçant le *fil de platine* par un *anneau de platine*, qui embrasse la flamme et d'où partent un assez grand nombre de petits fils horizontaux, dont les extrémités recourbées aboutissent au pourtour extérieur de la flamme et reçoivent de temps en temps une charge de carbonate de sodium. Cette disposition, toutefois, est encore plus ou moins défectueuse, et, en cherchant un peu, on parviendrait sans nul doute à la perfectionner.

e. Les écrans de verre. Quand on opère suivant le mode ordinaire, la chaleur émise par la source lumineuse se communique à un degré très sensible, d'après ce que j'ai pu constater, au métal du polaristrobomètre. Dans la crainte que cette chaleur n'occasionnât une dilatation irrégulière du nicol antérieur, et n'exerçât par suite une influence nuisible sur l'exactitude des observations, je résolus de placer un écran de verre entre l'instrument et la source lumineuse. Ensuite, ayant reconnu qu'un seul écran ne suffisait pas, j'en plaçai encore un second, à environ 2 décimètres du premier. Ces écrans, qui consistent en un carreau de verre enchassé dans un cadre en bois, ne gênent en aucune façon et préviennent presque entièrement l'action de la chaleur rayonnante sur les diverses parties de l'appareil.

f. Manière d'observer. Dans tout le cours de mes recherches je me suis imposé la règle, avant de procéder à l'examen des liquides actifs, de déterminer chaque fois de nouveau et avec soin les points zéro de l'instrument, dans les quatre quarts du cercle. Lors de cette détermination, le tube qui devait servir plus tard se trouvait déjà en place dans la coulisse du polaristrobomètre, mais provisoirement rempli d'un liquide inactif. Ce tube était en outre toujours placé *dans la même position*, à savoir,

de façon que le petit tube de vidange fût autant que possible vertical.

Ces soins peuvent sembler minutieux; mais il ne me sera pas difficile de les justifier, en communiquant le résultat de quelques expériences faites dans le but spécial d'étudier l'influence des sources d'erreur signalées par M. Scheibler (*voir* p. 197). On verra par là qu'on s'expose à commettre de très graves inexactitudes, lorsqu'on néglige les mesures de précaution dont nous venons de parler.

Dans ses remarques au sujet de l'influence des verres obturateurs, M. Scheibler a distingué trois choses, savoir:

1°. Phénomènes de double réfraction et de polarisation inhérents au verre par suite d'un refroidissement inégal lors de la fabrication.

2°. Phénomènes de double réfraction et de polarisation produits par la compression ou le serrage.

3°. Différence en intensité de ces phénomènes, suivant que la plaque de verre occupe telle ou telle position, et est tournée plus ou moins autour de son axe, dans un plan vertical.

J'ai étudié séparément chacun de ces trois points, et j'ai cherché à apprécier dans toutes ses particularités l'influence des verres obturateurs.

---

a. Influence des plaques de verre considérées en elles-mêmes.

Pour cet examen, j'ai employé deux tubes (A et B) à plaques *fixes*, préparés selon la méthode qui a été décrite ci-dessus, et un tube de Hofman (C), sur lequel les plaques étaient vissées très légèrement, après que le tube avait été rempli d'alcool.

Les points zéro de l'instrument furent déterminés d'abord sans tube, et ensuite successivement après l'introduction de A, de B et de C.

Points zéro (sans tube).

			Moyenne.
0° 36′	0° 38′	0° 37′	0° 37′
90° 51′	90° 54′	90° 50′	90° 52′
180° 44′	180° 45′	180° 45′	180° 45′
270° 38′	270° 40′	270° 40′	270° 39′

Points zéro. Tube A.

				Moyenne.
0° 33′	0° 33′	0° 31′	0° 34′	0° 33′
90° 22′	90° 20′	90° 21′	90° 26′	90° 22′
180° 41′	180° 40′	180° 40′	180° 39′	180° 40′
270° 55′	270° 51′	270° 52′	270° 57′	270° 54′

Points zéro. Tube B.

			Moyenne.
0° 48′	0° 47′	0° 48′	0° 48′
90° 49′	90° 46′	90° 46′	90° 47′
180° 50′	180° 50′	180° 49′	180° 50′
270° 45′	270° 46′	270° 43′	270° 45′

Points zéro. Tube C.

				Moyenne.
0° 40′	0° 35′	0° 40′	0° 40′	0° 39′
90° 38′	90° 40′	90° 45′	90° 38′	90° 40′
180° 47′	180° 47′	180° 45′	180° 43′	180° 44′
273° 44′	270° 33′	270° 40′	270° 40′	270° 41′

---

b. Influence du serrage énergique des plaques de verre.

Sur le même tube C, dont il a été question tout à l'heure, les obturateurs furent serrés fortement au moyen de leurs vis, puis les points zéro furent déterminés de nouveau. Je trouvai alors:

Points zéro. Tube C.

			Moyenne.
0° 37′	0° 42′	0° 39′	0° 39′
90° 53′	90° 52′	90° 51′	90° 52′
180° 49′	180° 48′	180° 49′	180° 49′
270° 41′	270° 41′	270° 40′	270° 41′

---

c. Influence des positions différentes des plaques de verre.

Pour pouvoir apprécier cette influence, un des tubes de Hofman fut rempli d'alcool, puis fermé en serrant légèrement les vis des obturateurs qui appartenaient à ce tube. Ensuite, on fit tourner le tube autour de son axe, chaque fois de 90°, et dans chacune de ces quatre positions on détermina les points zéro.

Points zéro.

1e position du tube D.

			Moyenne.
0° 38	0° 40′	0° 37′	0° 38′
90° 55′	90° 59′	90° 57′	90° 57′
180° 46′	180° 47′	180° 45′	180° 46′
270° 46	270° 46′	270° 42′	270° 44′

2e position du tube D.

0° 45′	0° 46′	0° 45′	0° 45′
90° 50′	90° 48′	90° 45′	90° 48′
180° 47′	180° 43′	180° 44′	180° 45′
270° 41′	270° 41′	270° 38′	270° 40′

3e position du tube D.

0° 39′	0° 42′	0° 41′	0° 41′
90° 44′	90° 43′	90° 42′	90° 43′
180° 43′	180° 40′	180° 43′	180° 42′
270° 35′	270° 37′	270° 37′	270° 36′

4e position du tube D.

0° 34′	0° 33′	0° 33′	0° 33′
90° 40′	90° 38′	90° 42′	90° 40′
180° 39′	180° 38′	180° 39′	180° 39′
270° 35′	270° 33′	270° 38′	270° 37′

Après que cette dernière série d'observations eut été exécutée, le tube fut enlevé, puis on détermina encore une fois les points zéro de l'instrument pris en lui-même, afin de savoir si les différences observées provenaient peut-être d'un dérangement accidentel dans la position des différentes parties de l'appareil.

Tel n'était pas le cas, comme on peut le voir par les chiffres suivants :

Points zéro, sans tube, après les expériences précédentes.

0° 42′	0° 42′	0° 43′	0° 42′
90° 51′	90° 58′	90° 56′	90° 55′
180° 49′	180° 48′	180° 47′	180° 48′
270° 40′	270° 40′	270° 43′	270° 42′

Le résultat de ces diverses expériences démontre pleinement que les remarques de M. Scheibler ne sauraient être prises en trop sérieuse considération par tous ceux qui s'occupent de la détermination du pouvoir rotatoire.

Pour nous bien rendre compte des erreurs qu'on commettrait en négligeant les précautions ci-dessus spécifiées, nous prendrons un cas particulier, par ex. la détermination du p. r. s. de la quinidine dissoute dans l'alcool absolu.

Dans ce cas, pour une concentration de 0,36 gr. sur 20 c. c. et à 17° C., j'ai trouvé $(\alpha)_D = 255°$, en déterminant d'abord les points zéro après intercalation du tube A rempli d'*alcool*, puis faisant une nouvelle lecture du vernier après intercalation du tube rempli du *liquide actif*. La différence entre les moyennes des deux séries d'observations fournit l'angle de déviation, d'où se déduit, par la formule $(\alpha) = \frac{V\alpha}{lp}$, le pouvoir rotatoire spécifique.

Supposons maintenant qu'on eût adopté pour les points zéro les positions trouvées sans intercalation du tube A, et qu'on eût ensuite examiné la solution de quinidine successivement dans les tubes A, B, C et D (4 positions); on aurait alors obtenu pour $(\alpha)_D$ les résultats suivants

Tube A.		252,6	
B.		256,1	
C.		254,1	(serré légèrement)
D.	1e position	255,8	
	2e „	255,7	
	3e „	253,8	
	4e „	252,6	

par conséquent, une différence de plus de $1\frac{1}{2}$ pour cent entre les valeurs extrêmes [1]). Si l'on met en regard de ce résultat les écarts des déterminations du p. r. s. de la quinidine, faites par moi à la même température et pour le même degré de concentration, on voit que ces écarts montent tout au plus à $\frac{1}{6}$ du chiffre dont il vient d'être question.

Après cette digression, que j'ai cru ne pas devoir omettre, je reprends l'exposition du mode opératoire suivi dans mon travail.

Pour déterminer les points zéro, j'exécutais, de la manière ci-dessus décrite, 3—5 séries d'observations, selon les circonstances, en adoptant pour règle de toujours tourner à droite la vis de l'instrument, et de recommencer par conséquent la lecture dans le 1er quart de cercle, après avoir achevé celle du 4e.

Lorsqu'on est dans l'occasion de faire de pareilles déterminations plusieurs jours de suite, on constate que les points zéro (pour le même tube) restent quelquefois longtemps invariables. Celui qui n'a encore fait qu'une connaissance superficielle avec le polaristrobomètre serait tenté de se fier à la fixité de ces points, et à regarder comme superflu d'en recommencer la détermination à chaque reprise quotidienne du travail. D'après mon expérience personnelle, je dois prémunir contre cette tentation; sans être en état d'en donner

[1]) Il va sans dire que l'erreur commise fait sentir son influence d'autant plus fortement que l'on mesure un angle de déviation plus petit.

une explication, je puis assurer que, l'instrument étant dans les conditions normales, et souvent après des jours ou des semaines d'invariabilité, les points zéro éprouvent subitement des modifications plus ou moins considérables, qui sont probablement la conséquence de petits déplacements des parties de l'appareil.

Les points zéro étant déterminés, on vide le tube, qui jusqu' alors était rempli d'alcool, on le laisse égoutter, on le rince à plusieurs reprises avec une petite quantité du liquide actif qu'on se propose d'examiner, enfin on le remplit de ce liquide et, au besoin, on le ferme à l'aide d'un petit bouchon.

Dans toutes mes expériences, j'ai pris pour habitude de laisser les matras de jauge, contenant le liquide actif, séjourner pendant $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ heure dans de l'eau à la température à laquelle devait se faire l'observation; d'ajouter alors du liquide jusqu'à l'affleurement précis de la marque, puis de filtrer [1]), en ayant soin d'empêcher autant que possible, au moyen d'une plaque de verre couvrant l'entonnoir, l'évaporation des dissolvants volatils. J'ai aussi fait usage autant que possible de l'appareil représenté fig. 2, en veillant à ce que l'eau dans la petite auge de cuivre conservât une température constante (entre les limites de 1° C.).

Le nombre des observations qui étaient alors faites, à une température déterminée et constante, s'élevait ordinairement à 8—20, suivant que les premiers résultats laissaient conclure, oui ou non, qu'une exactitude suffisante avait été atteinte.

g. Calcul des résultats. Pour déduire d'une série d'observations le résultat le plus probable, on prend, en général, la moyenne des nombres obtenus. Cette règle est aussi applicable aux observations faites avec le polaristrobomètre, et on pourrait donc se contenter, en donnant le tableau des valeurs numériques, de les écrire les unes au-dessous des autres dans l'ordre où elles sont provenues de l'observation, puis d'en prendre la moyenne. Mais, pour la juste appréciation du degré d'exactitude qui a été atteint,

[1]) La filtration doit être recommandée dans tous les cas, vu que les petits filaments, les particules de poussière, etc., qui flottent dans le liquide, nuisent beaucoup à la netteté de l'image lors de l'observation.

il vaut mieux suivre un autre ordre, considérer séparément chaque série de 4 observations appartenant aux 4 quarts du cercle, en calculer la moyenne, et ensuite comparer *entre elles* ces moyennes des *différentes* séries. On a ainsi l'avantage de comparer des nombres qui sont déjà entièrement affranchis des erreurs provenant: 1° De la construction et du placement du nicol tournant, et 2° du placement plus ou moins défectueux du polariscope de Savart. Il a été montré en effet, par M. van de Sande Bakhuyzen, qu'en prenant la moyenne des 4 lectures faites dans les quarts successifs du cercle, les erreurs en question sont éliminées.

Un exemple éclaircira ce qui vient d'être dit.

En cherchant le pouvoir rotatoire de la quinine, tel que nous l'offre une solution de 1 molécule d'alcaloïde (0,3248 gr.) dans 4 mol. ClH, j'ai trouvé les nombres suivants:

$$V = 21{,}02 \text{ c.c.}; \; T = 17^\circ \text{ C.}; \; l = 303{,}9^{mm}.$$

Points zéro: moyennes de 12 déterminations dans les 4 quarts de cercle.	Lectures après l'introduction du liquide actif. Série I.	α	Lectures après l'introduction du liquide actif. Série II.	α	Lectures après l'introduction du liquide actif. Série III.	α
1° 49′	348° 48′	13° 1′	348° 46′	13° 3′	348° 44′	13° 5′
91° 47′	78° 48′	12° 59′	78° 53′	12° 54′	78° 50′	12° 57′
181° 52′	168° 54′	12° 58′	168° 58′	12° 54′	168° 56′	12° 56′
271° 55′	258° 56′	12° 58′	258° 50′	13° 5′	258° 52′	13° 3′
		12° 59′		12° 59′		13° 0′

On tire donc de là $(\alpha)_D = \nearrow 276^\circ 4'$.

Les trois séries d'observations donnent des moyennes très voisines l'une de l'autre; les angles de déviation dans les divers quarts de cercle d'une même série présentent au contraire, çà et là, des différences assez considérables. En outre, dans les séries II

[1]) *Pogg. Ann.*, t. CXLIV, p. 259.

et III, on ne saurait méconnaître une certaine régularité dans la marche de ces écarts; la comparaison attentive des résultats que j'ai obtenus montre d'ailleurs que l'existence d'une pareille marche régulière est un fait assez général.

Je dois faire remarquer ici que, pour une position fixe de l'instrument et pour une *grandeur à peu près égale* de la déviation à mesurer, on trouve à celle-ci, tantôt des valeurs presque *parfaitement égales*, tantôt (quelquefois peu de temps après) des valeurs *discordantes* dans les quatre quarts du cercle. J'attribue ce phénomène à ce que, dans le premier cas, l'état du polariscope de Savart est resté le même depuis la détermination des points zéro, tandis que dans le second il a subi une petite modification. Il ne saurait être question ici d'erreurs d'observation; pour s'en convaincre, on n'a qu'à considérer l'accord qui se manifeste entre les résultats obtenus pour *le même* quart du cercle. Les variations subites et un peu fortes de température ont dans le phénomène une part prépondérante.

II.

Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la quinine a l'état libre et a l'état combiné.

---

§ 1. Données antérieures; préparation de la quinine pure.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la quinine a été déterminé pour la première fois par M. Bouchardat [1]). Pour une solution alcoolique, d'une concentration de $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{13}$, il trouva $(\alpha)_{\mathrm{R}} = \nwarrow 121^{\circ},5$ à 22°,5 C., et $= \nwarrow 129^{\circ},6$ à 16° C. En multipliant ces nombres par $\frac{30}{23}$, pour obtenir la valeur de $(\alpha)_{\mathrm{J}}$, on trouve

$(\alpha)_{\mathrm{J}}$ à 22°,5 C. . . . . $\nwarrow$ 158°,3
„ „ 16° C. . . . . $\nwarrow$ 169°,0

[1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3], IX, p. 213 et suiv.

D'après ces données, il faudrait donc admettre que le pouvoir rotatoire spécifique de la quinine diminue assez fortement quand la température s'élève.

En 1865, MM. de Vry et Alluard [1]) déterminèrent de nouveau le pouvoir rotatoire spécifique de la quinine et de quelques-uns de ses sels, en employant la teinte dite sensible. Pour le p. r. s. de la quinine qu'ils avaient retirée du sulfate de quinine du commerce (dit 3 *cachets*), ils trouvèrent $(\alpha)_J = \nwarrow 179°,8$ à 23° C., mais pour celui de la quinine qui avait été extraite de l'hérapathite, $(\alpha)_J = \nwarrow 184°,4$ à 25° C. Dans le premier cas, la solution contenait pour 25 c.c. d'alcool 1,459 gr. de quinine, dans le second, 1,390 gr.

De la différence entre les chiffres obtenus, les auteurs concluent que le sulfate de quinine du commerce, même celui qui appartient aux meilleures sortes, renferme encore une quantité non négligeable des sulfates des autres alcaloïdes du quinquina, et que la quinine retirée de l'hérapathite est la seule qui convienne pour des expériences exactes concernant le pouvoir rotatoire.

L'année passée, enfin, quelques déterminations du p. r. s. de la quinine ont été exécutées par M. Hesse [2]). L'auteur s'est servi d'un bon polaristrobomètre, et a fait usage, comme source lumineuse, de la lumière monochromatique du sodium. Les résultats ont été les suivants:

Concentration $\frac{p}{100\ V}$	T	Valeur de $(\alpha)_D$ pour une solution alcoolique.
2.054	15° C.	$\nwarrow$ 163°.1
3.874	15° „	$\nwarrow$ 166°.0
4.269	15° „	$\nwarrow$ 165°.6
1.034	25° „	$\nwarrow$ 162°.5

[1]) *Compt. rend.*, LIX, p. 201; *Journ. f. prakt. Chem.*, XCV, p. 499.
[2]) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CLXVI, p. 225.

Pour la première expérience on avait employé de la quinine extraite d'un sulfate qui satisfaisait aux exigences de la Pharmacopée allemande; pour la seconde, l'alcaloïde avait été retiré de ce même sulfate préalablement soumis à une cristallisation par dissolution dans l'eau bouillante; les deux dernières expériences, enfin, ont eu lieu avec un produit obtenu au moyen de l'hérapathite. A raison de l'accord de ses résultats, M. Hesse croit pouvoir admettre qu'il n'est pas nécessaire de partir de l'hérapathite pour préparer de la quinine pure, et qu'un sulfate qui satisfait à la preuve de Kerner peut être considéré, après une seule cristallisation nouvelle, comme parfaitement pur.

Si l'on compare entre eux les résultats obtenus par les expérimentateurs que nous venons de citer, on voit qu'ils présentent des divergences assez notables. En partie, toutefois, le défaut d'accord est purement *apparent*, car il ne faut pas perdre de vue (comme les chimistes le font habituellement) que le p. r. s. pour la *teinte sensible* est la valeur qui correspond à un rayon *jaune* d'une longueur d'onde de 0,000550mm., rayon qui est par conséquent beaucoup plus réfrangible que la *lumière jaune du sodium.*

En admettant que la quinine en solution alcoolique se comporte tout juste comme le quartz sous le rapport de la dispersion des couleurs dans la polarisation circulaire [1]), la valeur obtenue pour la teinte sensible pourrait être réduite à la lumière du sodium. Les angles de déviation, pour les deux sortes de lumière jaune dont il s'agit, sont entre eux dans le rapport de 20°,98 à 24°,00, c'est-à-dire, presque exactement comme 7 : 8. Prenons maintenant les chiffres de MM. de Vry et Alluard, par exemple, et réduisons-les à la lumière jaune du sodium; il vient

au lieu de 179°,8 . . . . . 155°,5
„ „ „ 184°,9 . . . . . 161°,4

Ce dernier chiffre, qui est regardé comme le plus exact par les deux auteurs en question, et qui provient d'une solution alcoolique ayant une concentration de 1,1 gr. sur 20 cc., s'accorde

1) Les expériences de M. Bouchardat montrent que cette supposition est permise.

presque entièrement avec celui qui sera déduit de mes observations, et il ne diffère pas beaucoup non plus de celui de M. Hesse [1]).

Les chiffres de M. Bouchardat, qui se rapportent au même *jaune moyen* que celui de MM. de Vry et Alluard, me paraissent en tout cas trop faibles.

Au reste, des différences assez considérables entre les chiffres obtenus pour le p. r. s. se laissent souvent expliquer, soit par des différences de température et de concentration, soit par la circonstance qu'on n'emploie pas toujours des dissolvants d'une composition identique, et que, pour l'alcool entre autres, on ne fait pas attention s'il est anhydre ou aqueux [2]).

En commençant mes recherches, j'ai voulu m'assurer d'abord, tout comme M. Hesse, s'il était ou non nécessaire, pour préparer de la quinine pure, de partir de l'hérapathite. A cet égard, le résultat de mon expérience s'accorde pleinement avec celui de M. Hesse. Moi aussi j'ai trouvé qu'en prenant un bon sulfate de quinine du commerce, qui soutienne la preuve de Kerner, le faisant cristalliser une ou deux fois dans l'eau ou dans l'alcool faible, et décomposant alors le sel par l'ammoniaque, on obtient des produits qui fournissent les mêmes résultats que l'alcaloïde extrait de l'hérapathite, supposé que celui-ci ait pu être isolé de la combinaison à l'état tout à fait pur et blanc, chose qui ne m'a pas toujours réussi. Souvent, en effet, la matière obtenue

---

1) Au moment où ces pages allaient être imprimées, j'ai vu que M. J. de Montgolfier (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXII, n° 11 (5 déc. 1874) a également fait remarquer la confusion qui résulte de la double signification du signe $(\alpha)_J$; mais M. de Montgolfier prend pour le p. r. s. de 1 mm. de quartz

pour la raie D..... 21°,67
pour la teinte sensible..... 24°, 5,

par conséquent, des nombres autres que les miens, lesquels sont empruntés aux travaux de Biot.

2) De même, lors de la détermination du p. r. s. des alcaloïdes sous l'influence d'un excès d'acide, il est à regretter qu'on n'indique pas d'une manière précise le rapport entre les poids d'acide et de base; ainsi que nous le verrons plus loin, c'est justement de ce rapport que dépend la grandeur du p. r. s.

était, après dessiccation à une température de 70—100° C., asez fortement colorée, et une fois même j'ai vu un sulfate *incolore*, préparé au moyen de l'hérapathite, donner par l'ammoniaque un produit qui, séché à 100° C., avait une couleur *très foncée*. Je présume que la cause de ces phénomènes doit être cherchée dans un changement chimique, que l'alcaloïde a subi peu à peu sous l'influence de l'iode.

Longtemps il ne m'a pas été possible de préparer au moyen de la quinine du commerce, en différentes opérations successives, des produits montrant, sous le rapport du p. r. s., un accord aussi satisfaisant que celui auquel je m'attendais, eu égard à l'excellence de l'instrument et aux soins apportés à l'observation; et toujours j'avais attribué cet insuccès à l'impureté du produit.

Plus tard, j'ai découvert que le phénomène provenait de la difficulté de rendre la quinine parfaitement sèche en la chauffant au bain-marie, et, en outre, de la circonstance que le p. r. s. varie avec le degré de concentration et la température.

Finalement, je suis pourtant parvenu à obtenir des chiffres bien concordants et à me rendre compte de tous les phénomènes anormaux observés précédemment.

Pour préparer une matière aussi pure que possible, j'ai procédé de la manière suivante.

Une certaine quantité, 60—90 grammes, d'un sulfate de quinine qui satisfaisait complétement à l'essai de Kerner, fut lavée à l'eau tiède, puis soumise deux fois à la cristallisation dans l'alcool faible. Le produit fut dissous dans la quantité tout juste nécessaire d'acide sulfurique pur et étendu, et la solution ainsi obtenue fut évaporée jusqu'au degré suffisant de concentration. Le bisulfate déposé subit une nouvelle cristallisation par dissolution dans l'eau chaude.

Les cristaux provenant de ce traitement donnaient avec l'eau froide une dissolution parfaitement incolore et fortement fluorescente, tandis que les premières eaux mères avaient au contraire une teinte jaune assez prononcée.

La solution de bisulfate de quinine fut versée goutte à goutte

dans un excès d'ammoniaque étendue, et le précipité produit fut laissé en contact avec le liquide jusqu'à sa conversion en un amas feutré de petit cristaux. A l'aide de l'appareil à filtrer de Bunsen, on sépara alors la quinine, puis, après l'avoir bien lavée, on la sécha au bain-marie. Le résidu fut maintenant dissous dans le benzol chaud. De cette solution, lorsqu'elle n'est pas trop saturée, il se dépose pendant le refroidissement des cristaux brillants et assez volumineux d'une combinaison de quinine et de benzol. Ceux-ci furent séchés au bain-marie, et, comme souvent les gros fragments cristallins retenaient encore avec opiniâtreté un peu de benzol, la masse séchée fut triturée, et la poudre chauffée au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ne perdît plus rien de son poids.

Cette méthode de purification, par cristallisation dans le benzol, est fort à recommander. Elle fournit un produit très blanc, et dont la pureté, par la nature même des choses, doit inspirer toute confiance; car la cinchonidine et la cinchonine ne se dissolvent que très difficilement dans le benzol, et, lors du refroidissement, se séparent (probablement sans altération) sous forme de fines aiguilles; la quinidine, au contraire, est beaucoup plus soluble que la quinine dans le liquide en question, de sorte que, dans le cas où elle accompagnerait celle-ci à titre d'impureté, elle resterait nécessairement dans l'eau mère.

Je me suis assuré par des expériences comparatives que la chaleur du bain marie n'exerce aucune influence sur le pouvoir rotatoire de la quinine pure. Le p. r. s. de la quinine en combinaison avec 3 H^2O concordait très bien avec celui du produit obtenu par la dessiccation du benzolate de quinine.

---

§ 2. Pouvoir rotatoire spécifique de la quinine en solution dans différents liquides neutres.

En déterminant le pouvoir rotatoire spécifique de la quinine dissoute dans divers liquides neutres, j'avais plus spécialement pour but de rechercher:

a. Si le p. r. s. diffère pour des liquides de nature différente;

b. Si le p. r. s. de la quinine dissoute dans l'alcool absolu dépend de la température et de la concentration;

c. Si l'addition d'eau à une solution alcoolique de quinine modifie le p. r. s.

Voici les résultats de cet examen, résumés aussi brièvement que possible.

Pouvoir rotatoire spécifique de la quinine en solution dans différents liquides neutres inactifs [1].

A la température de 17° C. j'ai trouvé [2]:

Nature du dissolvant.	Poids de la matière dissoute en 20 c.c. de liquide.	$(\alpha)_D$
alcool absolu [3]	0,328	↖ 167°,5
benzol pur	0,122	↖ 136°
toluol pur	0,078	↖ 127°
chloroforme	0,293	↖ 117°
chloroforme	0,155	↖ 126°

On voit que, en conformité avec ce que j'avais déjà observé antérieurement pour d'autres matières, le p. r. s. de la quinine ne reste pas le même quand on la dissout dans des liquides différents.

---

1) J'ai essayé vainement de déterminer le p. r. s. de la quinine en solution dans l'éther pur; l'expérience m'a prouvé que la quinine *tout à fait sèche* ne se dissout qu'en proportion extrêmement faible dans *l'éther anhydre.*

2) Les observations originales, d'où ont été déduits les résultats communiqués ici et plus loin, sont rapportées, sans changement aucun, dans le Mémoire primitif écrit en hollandais (*Natuurkundige Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen*, t. XVI).

3) Lorsque dans ce Mémoire on parle d'alcool absolu, il s'agit *toujours* d'alcool RÉELLEMENT absolu, d'une densité de 0,792 à 15° C.

Pouvoir rotatoire spécifique de la quinine en solution dans l'alcool absolu, pour différents degrés de concentration et pour différentes températures.

Les observations faites à ce sujet ont donné les résultats suivants :

Poids de quinine en 20° c. c. de la solution.	T.	$(\alpha)_D$
0,3346	2°0 C.	↖ 169°8
0,3333	10°0 C.	↖ 168°6
0,323—0,328	17°0 C.	↖ 167°5
0,6358	0°4 C.	↖ 167°5
0,6400	9°0 C.	↖ 166°1
0,6267	17°0 C.	↖ 164°7
1,0041	1°0 C.	↖ 163°7
1,0484	2°6 C.	↖ 163°4
1,0252	9°6 C.	↖ 163°0
1,0204	17°0 C.	↖ 161°6

Ces chiffres montrent que le p. r. s. de la quinine, dans sa dissolution alcoolique, dépend de la température et de la concentration.

A l'aide des données dont je disposais, j'ai construit le tableau suivant, qui fait connaître le p. r. s. de la quinine pour les températures de 0° à 20° et pour un degré de concentration variant de 0,1 gr. à 1,2 gr. par 20 c.c. d'alcool absolu. (Tableau pag. 218).

Si on compare les nombres trouvés par M. Hesse pour le p. r. s. de la quinine à différents degrés de température et de concentration, avec ceux qui se déduisent de mes observations, on trouve des écarts assez grands, qui s'expliquent seulement en partie par la circonstance que M. Hesse n'a pris aucun soin particulier pour maintenir la température constante durant l'observation, mais qui doivent principalement être attribués à des erreurs d'observation. C'est ce qui ressort suffisamment du sens dans lequel

Degré de concentration. Nombre de grammes sur 20 c.c. de liquide.

T.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
0° C.	172°,3	171°,4	170°,5	169°,6	168°,7	167°,9	167°,0	166°,1	165°,2	164°,2	163°,3	162°,4
1	172°,1	171°,2	170°,3	169°,4	168°,5	167°,7	166°,8	165°,9	165°,0	164°,0	163°,1	162°,2
2	171°,9	171°,0	170°,1	169°,2	168°,3	167°,5	166°,7	165°,8	164°,9	163°,9	163°,0	161°,1
3	171°,7	170°,8	169°,9	169°,1	168°,2	167°,4	166°,5	165°,6	164°,7	163°,7	162°,8	161°,9
4	171°,5	170°,6	169°,7	168°,9	168°,0	167°,2	166°,3	165°,4	164°,6	163°,6	162°,7	161°,8
5	171°,3	170°,4	169°,5	168°,7	167°,8	167°,0	166°,1	165°,2	164°,4	163°,4	162°,5	161°,6
6	171°,0	170°,2	169°,4	168°,5	167°,6	166°,8	166°,0	165°,1	164°,2	163°,3	162°,4	161°,5
7	170°,8	170°,0	169°,2	168°,3	167°,4	166°,6	165°,8	164°,9	164°,1	163°,1	162°,2	161°,3
8	170°,6	169°,8	169°,0	168°,2	167°,3	166°,5	165°,6	164°,7	163°,9	163°,0	162°,1	161°,2
9	170°,4	169°,6	168°,8	168°,0	167°,1	166°,3	165°,5	164°,6	163°,8	162°,8	161°,9	161°,0
10	170°,3	169°,4	168°,6	167°,8	166°,9	166°,1	165°,3	164°,4	163°,6	162°,7	161°,8	160°,9
11	170°,2	169°,3	168°,5	167°,7	166°,8	166°,0	165°,2	164°,3	163°,4	162°,6	161°,7	160°,8
12	170°,1	169°,2	168°,4	167°,6	166°,7	165°,8	165°,0	164°,1	163°,3	162°,5	161°,6	160°,7
13	170°,0	169°,1	168°,3	167°,5	166°,6	165°,7	164°,9	164°,0	163°,2	162°,4	161°,5	160°,6
14	169°,9	169°,0	168°,2	167°,3	166°,5	165°,6	164°,8	163°,9	163°,1	162°,3	164°,4	460°,5
15	169°,8	168°,9	168°,0	167°,1	166°,2	165°,4	164°,6	163°,7	162°,9	162°,1	161°,2	160°,4
16	169°,7	168°,8	167°,9	167°,0	166°,2	165°,3	164°,5	163°,6	162°,8	162°,0	161°,1	160°,3
17	169°,5	168°,6	167°,7	166°,9	166°,1	165°,2	164°,4	163°,5	162°,7	161°,9	161°,0	160°,2
18	169°,4	168°,5	167°,6	166°,8	166°,0	165°,1	164°,3	163°,4	162°,6	161°,8	160°,9	160°,1
19	169°,3	168°,4	167°,5	166°,7	165°,8	164°,9	164°,1	163°,3	162°,5	161°,7	160°,8	160°,0
20	169°,1	168°,2	167°,3	166°,6	165°,7	164°,8	164°,0	163°,2	162°,4	161°,6	160°,7	159°,8
21	169°,0	168°,1	167°,2	166°,5	165°,6	164°,7	163°,9	163°,1	162°,3	161°,5	160°,6	159°,7

tombent les différences entre les observations de M. Hesse et les miennes. Le tableau suivant contient les chiffres de M. Hesse et ceux qui se déduisent de mes observations.

Trouvé par M. Hesse.	Calculé à l'aide de la table.	Différence.
163° 1 à 15° C. (2,054 sur 100 C. C.)	167° 2	— 4° 1
166° 0 „ 15° C. (3,874 „ 100 C. C.)	163° 9	+ 2° 1
165° 6 „ 15° C. (4,269 „ 100 C. C.)	163° 0	+ 2° 6
162° 5 „ 15° C. (1,034 „ 100 C. C.)	168° 0	— 5° 5

Pouvoir rotatoire spécifique de la quinine en solution dans des mélanges d'alcool et d'eau.

Dans une occasion antérieure, j'ai trouvé que le pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine est plus grand dans les mélanges d'alcool et de chloroforme que dans chacun de ces liquides séparément. Il me parut assez probable, en conséquence, que la quinine ne présenterait pas un pouvoir constant dans l'alcool à divers degrés de concentration. Cette présomption fut pleinement confirmée par l'expérience, comme le montre le tableau suivant, où sont inscrits les résultats de quelques observations faites à 17 C°., avec des solutions qui contenaient environ 324 milligrammes de quinine par 20 c.c.

Composition du dissolvant.							$(\alpha)_D$
94,9 centièmes d'alcool	+	5,1 centièmes d'eau.	. . .				169°7
93,5 „ „	+	6,5	„	„	. . .		170°4
90,5 „ „	+	9,5	„	„	. . .		171°9
83,3 „ „	+	16,7	„	„	. . .		174°3
73,9 „ „	+	26,1	„	„	. . .		176°1
65,1 „ „	+	34,9	„	„	. . .		176°5

A l'aide de ces chiffres j'ai représenté graphiquement, dans la fig. 3 la loi suivant laquelle le p. r. s. de la quinine dépend de la composition du mélange.

---

§ 3. Pouvoir rotatoire spécifique de quelques sels de quinine.

L'examen du pouvoir rotatoire de quelques sels de quinine a été entrepris exclusivement dans le dessein d'en déduire le p. r. s. de la quinine tel qu'il est modifié par la combinaison avec les acides, et de décider si les chiffres ainsi obtenus concordent avec ceux de l'alcaloïde à l'état libre et sont, ou non, les mêmes pour des acides différents. Dans cette recherche, toutefois, il a toujours

été tenu compte (ce qu'ont négligé de faire les observateurs antérieurs) de l'agent dissolvant; la comparaison du p. r. s. de la quinine pure en solution *alcoolique*, avec celui que présente l'alcaloïde dans la solution *aqueuse* de l'un ou l'autre de ses *sels*, n'a, suivant moi, absolument aucune valeur, parce que l'expérience a appris que tout liquide inactif, employé comme dissolvant, *peut* exercer une influence particulière sur le p. r. s. d'une matière active. Si nous pouvions déterminer le p. r. s. de la quinine en solution aqueuse, nous obtiendrions probablement une valeur plus petite que celle qui a été trouvée ci-dessus pour la quinine dissoute dans l'alcool. Ce qui vient d'être dit de la quinine s'applique naturellement aussi aux autres alcaloïdes dont nous traiterons plus loin; il sera donc inutile de reproduire chaque fois cette observation.

Afin d'obtenir autant que possible des résultats comparables, j'ai pris les solutions à un état de concentration qui correspondait, pour chaque sel, à 1 molécule de quinine (324 milligrammes) en 20 c.c. de liquide.

Voici quels ont été les résultats pour quelques sels dissous dans l'*alcool absolu.*

Nom du sel.	$(\alpha)_D$
Sulfate neutre de quinine $^2(C_{20}H_{24}N_2O_2), SO_4H_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ (1)	↖ 157,4
Sulfate acide de quinine $C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_4H_2 + 7\ H_2O$	134,5
Chlorhydrate neutre de quinine $C_{20}H_{24}N_2O_2, ClH + 2H_2O$	138,0
Oxalate neutre de quinine $^2(C_{20}H_{24}N_2O_2), C_2H_2O_4 + 3H_2O$	131,4

1) M. Hesse présume que l'eau de cristallisation du sulfate de quinine parfaitement inaltéré s'élève à 8 molécules. Si l'on admet que le sel employé par moi, qui était fraîchement cristallisé, avait cette composition, le p. r. s. de la quinine, tel qu'on le tire du sulfate, devient ↖ 216°,1.

On tire de là pour le p. r. s. de la quinine:

du sulfate neutre	$(\alpha)_D =$	↖ 214°,9
„ sulfate acide	$(\alpha)_D =$	227°,6
„ chlorhydrate neutre	$(\alpha)_D =$	169°,0
de l'oxalate neutre	$(\alpha)_D =$	160°,5

Pour les solutions *aqueuses* du sulfate acide et du chlorhydrate neutre on a trouvé:

Sulfate acide de quinine	$(\alpha)_D =$	↖ 213°,7
Chlorhydrate neutre de quinine	$(\alpha)_D =$	133°,7.

On en déduit pour le p. r. s. de la quinine:

du sulfate acide	$(\alpha)_D =$	↖ 278°,1
„ chlorhydrate neutre	$(\alpha)_D =$	163°,6

Si l'on compare ces résultats avec ceux des observateurs antérieurs, on trouve un accord très satisfaisant entre les chiffres obtenus par M. G. Bouchardat et par moi pour le p. r. s. de la quinine, tel qu'il se présente dans une solution aqueuse du sulfate acide:

Bouchardat [1].	$(\alpha)_D =$	277°,7
Oudemans.	$(\alpha)_D =$	278°,1 278°,1 280°,2

Il y a au contraire des écarts assez considérables entre mes résultats et ceux de M. Hesse, comme on le voit par le tableau suivant, où j'ai rapproché les valeurs du p. r. s. de la quinine, tirées de différents sels:

P. r. s. de la quinine tiré du p. r. s. du	Hesse.	Oudemans.
Sulfate neutre (solution alcoolique)	↖ 220°,4	214°,9
Sulfate acide (solution aqueuse)	265°,3	278°,1
Chlorhydrate neutre (solution aqueuse)	166°,4	163°,6

[1]) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XX, p. 17.

Ces discordances doivent être attribuées en partie à ce que M. Hesse (pour le sulfate neutre, par exemple) a employé comme dissolvant non pas de l'alcool *absolu*, mais seulement de l'alcool *fort*; en partie aussi à ce qu'il a opéré sur des solutions d'un autre degré de concentration. On ne s'explique pas, toutefois, le grand écart entre les chiffres obtenus par nous deux pour le p. r. s. de la quinine dans le sulfate acide; écart qui ne peut être mis sur le compte d'une différence de concentration, puisque M. Bouchardat a montré (*l. c.*) que celle-ci n'exerce pas d'influence sur le p. r. s. du sulfate acide.

Les résultats communiqués prouvent à l'évidence:

1°. Que le p. r. s. n'est pas modifié au même degré quand l'alcaloïde s'unit à différents acides pour former des sels neutres.

2°. Que les solutions aqueuses et alcooliques donnent des résultats différents par rapport au p. r. s. des substances qui y sont dissoutes.

3°. Qu'en général, pour un même acide, l'alcaloïde a un p. r. s. plus grand sous la forme de sel *acide* qu'à l'état de combinaison *neutre*.

Ce dernier point recevra une nouvelle confirmation si l'on compare les résultats trouvés ici avec ceux qui ont été obtenus en dissolvant la quinine dans un excès d'acide (voir § 4).

---

§ 4. Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la quinine dissoute dans un excès d'acide.

Jusqu'à présent, on ne sait presque rien concernant l'influence que des acides de nature différente exercent sur le pouvoir rotatoire des alcaloïdes, et on n'a pas davantage recherché expérimentalement si, lorsque ces acides sont employés en quantité successivement croissante pour opérer la dissolution, le p. r. s. éprouve également une modification. Il y a quelques années, M. le Dr. de Vry m'avait communiqué que, d'après ses expériences,

les acides organiques forts se comportent d'une manière très analogue, mais que la sursaturation par les acides organiques donne généralement des chiffres plus faibles pour le p. r. s. Les résultats des recherches de M. Hesse mettent hors de doute que la quantité d'acide servant à la dissolution a une certaine importance, et cela est aussi parfaitement conforme à ce que j'avais remarqué antérieurement dans un examen préalable.

Voulant maintenant me rendre un compte précis de l'influence que la nature et la quantité de l'acide exercent sur le p. r. s. de la quinine, je préparai des acides titrés avec soin et de nature diverse; la quinine, toujours au poids d'environ 324 milligrammes, fut dissoute, dans de petits matras de 20 c.c., dans une quantité exactement mesurée d'acide, puis le liquide fut étendu avec de l'eau jusqu'au volume voulu; pour chaque acide il fut alors fait une série de 6 expériences, ou plus, avec des quantités variables d'acide.

La préparation des acides titrés sulfurique, nitrique, chlorhydrique, chlorique, perchlorique et formique eut lieu en déterminant la richesse des acides, légèrement étendus, au moyen d'une solution de potasse, dont la concentration avait été mesurée exactement à l'aide d'un acide chlorhydrique normal, qui lui-même avait été titré par une opération d'essai d'argent.

Pour obtenir l'acide acétique titré, du vinaigre glacial, purifié à différentes reprises par des cristallisations fractionnées, fut étendu de la quantité nécessaire d'eau. De même, l'acide oxalique pur fut pesé en substance et dissous dans un volume d'eau déterminé.

Quant à l'acide phosphorique, on fit une solution qui, d'après sa densité, répondait à peu près à la concentration voulue; la richesse de cette solution fut ensuite précisée davantage au moyen d'une analyse quantitative (dosage à l'état de $P_2Mg_2O_7$).

La dissolution de l'alcaloïde dans l'acide fut effectuée de préférence à froid, surtout dans les cas où l'on employait tout juste 1 molécule de quinine pour 2 molécules d'un acide monobasique ou pour 1 molécule d'un acide bibasique. Cette précaution avait pour objet de prévenir la décomposition. Il y a lieu de penser

qu'un sel acide de quinine est décomposé lors de sa dissolution, et que cet effet est plus prononcé à chaud qu'à froid. Or, bien qu'il soit probable que pendant le refroidissement l'état antérieur se reconstitue, s'il ne s'est pas déposé auparavant des matières solides, la chose ne peut pourtant pas être regardée comme absolument certaine. Quant au fait que, dans certains cas, il peut y avoir réellement décomposition par la chaleur, je l'ai observé par exemple pour le sulfate acide de quinine [1]), et d'autres l'ont également constaté, surtout dans la dissolution des chlorhydrates et acétates acides.

On ne saurait nier que la précaution dont je viens de parler ne mette quelquefois à l'épreuve la patience de l'opérateur; car, si la dissolution se fait ordinairement avec la plus grande facilité quand on emploie un peu plus d'acide que la quantité strictement nécessaire pour former un sel acide, par contre, dans le cas ci-dessus spécifié, les dernières parcelles d'alcaloïde ne sont souvent dissoutes qu'au bout d'une heure, ou même davantage.

Les résultats de l'examen, à la température de 17° C., ont été les suivants:

Acide sulfurique.		Acide phosphorique.	
Nombre de molécules SO_4H_2	$(\alpha)_D$	Nombre de molécules PO_4H_3	$(\alpha)_D$
1	↖ 278°2	2	↖ 269°7
1½	278°8	2½	275°6
2	277°5	2½	278°6
3½	277°3	3	278°9
5	276°0	4	280°0
7½	273°7	5	277°9
10	272°6	6	275°2

1) Dans la solution d'un cristal parfaitement pur de sulfate acide de quinine il se déposa une petite quantité de cristaux de sulfate neutre, qu'il fut impossible de faire redissoudre.

Acide nitrique.

Nombre de molécules NO_3H	$(\alpha)_D$
2	284°2
3	284°2
5	281°2
8	280°2
12	275°1

Acide perchlorique.

Nombre de molécules ClO_4H	$(\alpha)_D$
2	286°2
3	288°3
4	287°6
7	286°4

Acide chlorhydrique.

Nombre de molécules ClH.	$(\alpha)_D$
2	279°2
3	278°5
4	276°4
6	272°8
10	270°2

Acide chlorique.

Nombre de molécules ClO_3H	$(\alpha)_D$
2	283°8
3	285°7
5	283°3
8	281°9
14	279°8

Acide formique.

Nombre de molécules CH_2O_2	$(\alpha)_D$
2	172°6
3	208°8
4	238°8
5	252°5
6	259°7
8	269°4
10	274°4
12	277°4
14	277°4
17	279°9
19,9	279°2
24,3	279°5
28	280°6
33	280°6

Acide acétique.

Nombre de molécules $C_2H_4O_2$	$(\alpha)_D$
2	191°1
3	206°9
5	227°4
8	242°8
10	250°2
14	257°9
18	262°3
24	271°4
28	275°5
32	275°5
36	276°8
40	276°4
48	276°9
64	278°9
80	276°1
104	273°8

Acide oxalique.

Nombre de de molécules $C_2 H_2 O_4$	$(\alpha)_D$
2	268°5
3	271°7
5	270°9
8	267°8
10	266°1

A l'aide des chiffres obtenus, j'ai représenté graphiquement la loi suivant laquelle le p. r. s. de la quinine est modifié sous l'influence de divers acides. A cet effet, j'ai pris pour ordonnées les grandeurs respectives du p. r. s., diminuées d'une certaine quantité constante, qu'il est facile d'évaluer d'après la figure. Comme abscisses, on a pris pour les acides monobasiques le nombre de molécules *entières*, pour les acides bi- et tribasiques le nombre de *demi*-molécules et de *tiers* de molécules, qui ont été ajoutées à 1 molécule de la base. Ce mode de représentation m'a paru le plus convenable pour pouvoir comparer *tous* les acides entre eux, quant à l'influence que la transgression de plus en plus avancée de l'état de neutralité exerce sur la grandeur du p. r. s.

Des données acquises, on peut maintenant tirer les conclusions provisoires suivantes, qui ne manquent pas d'intérêt:

1°. L'action des divers acides sur le p. r. s. de la quinine est très inégale.

Tandis que, sous l'influence des acides organiques dits forts, le p. r. s. atteint son maximum lorsqu'on ajoute à l'alcaloïde tout juste assez ou seulement un peu plus d'acide qu'il n'en faut pour former un sel acide, nous voyons que cette limite doit être dépassée assez notablement pour les acides phosphorique et oxalique, et *très* notablement pour les acides formique et acétique, avant que le maximum ne se montre.

2°. Le maximum du p. r. s. n'est pas le même pour des acides différents. Les écarts entre ces maxima sont trop grands pour qu'on puisse les attribuer à des erreurs d'observation. En outre,

une pareille supposition serait en désaccord manifeste avec la marche régulière des courbes.

La différence entre les maxima ressort le mieux quand on range ceux-ci suivant l'ordre de leur grandeur, comme il a été fait dans le tableau suivant :

Valeur maximum du p. r. s. de la quinine,
pour une concentration de 0,324 gr. sur 20 c.c. de liquide,
en cas de dissolution dans :

	$(\alpha)_D$
Acide oxalique	271°,7
„ sulfurique	278,8
„ acétique	278,9
„ chlorhydrique	279,2
„ phosphorique	280,0
„ formique	280,6
„ nitrique	284,2
„ chlorique	285,7
„ perchlorique	287,6

Nous voyons donc un écart total de 16° sur 270° (6 pour cent) entre les deux extrêmes. Il n'en est pas moins remarquable que, malgré les grandes différences qui existent entre les p. r. s. dans l'état initial, les maxima soient, en somme, si rapprochés les uns des autres.

3°. Parmi les acides inorganiques dont nous avons étudié l'action sur le p. r. s., l'acide phosphorique se distingue beaucoup des autres. Parmi les acides organiques, l'acide oxalique se comporte tout autrement que l'acide formique et l'acide acétique ; mais ces deux derniers eux-mêmes, bien qu'offrant une certaine analogie, diffèrent encore entre eux sous quelques rapports.

III.

Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la quinidine a l'état libre et a l'état combiné.

§ 1. Données antérieures; préparation de la quinidine pure.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la quinidine [1]) a été déterminé pour la première fois par M. Pasteur, en 1853. A 13° C. et pour la *teinte de passage*, il trouva $(\alpha) = \nwarrow 250^{\circ},75$. M. Hesse est dans l'idée que le chiffre se rapporte au rayon rouge, et que, calculé pour la lumière jaune, le résultat doit devenir $(\alpha) = \nwarrow 327^{\circ}$. Il en conclut que M. Pasteur a dû employer l'un ou l'autre acide étendu pour dissoudre l'alcaloïde; le nombre 327°, en effet, se confond presque avec celui que M. Hesse a obtenu, pour la lumière jaune du sodium, en prenant l'acide sulfurique comme agent dissolvant. Toutefois, cette opinion de M. Hesse repose sur une erreur, car dans la communication originale de M. Pasteur (*Comptes rendus*, XXXVI, p. 26) on trouve ce qui suit:

Proportion de matière active	E	0,0127026
Proportion d'alcool absolu à 13°	e	0,9872974
Densité de la liqueur à 13°	d	0,78393
Longueur du tube d'observation	l	500mm
Déviation de la teinte de passage . . .	a	12°48′
Pouvoir rotatoire pour 100mm	[α]	250°75

1) Pour prévenir tout malentendu, je crois devoir faire remarquer que, sous le nom de quinidine, j'entends l'alcaloïde cristallin isomère avec la quinine, qui a été découvert par M. van Heiningen et est maintenant appelé conchinine par M. Hesse. Les raisons données par M. Hesse en faveur de ce changement de nom ne me semblent pas décisives, et je suis même convaincu qu'il atteint par là un résultat contraire à celui qu'il se proposait. Son intention était d'indiquer, par le nouveau nom, que l'alcaloïde se comporte d'une manière analogue à la cinchonine. Mais le mot qu'il a obtenu, en transposant les lettres, fait penser involontairement à un *compagnon de la quinine* (conchinine).

M. Hesse lui-même trouve, dans une solution alcoolique et pour la lumière jaune du sodium, le p. r. s. de la quinidine égal à:

$$1^0. \quad (\alpha) = \nearrow 260^0,16$$
$$2^0. \quad (\alpha) = \nearrow 261^0,14$$
$$\text{Moyenne } (\alpha) = \nearrow 260^0,65.$$

La quinidine employée pour mes expériences avait été obtenue de la manière suivante. Un produit brut du commerce, qui passait pour quinidine mais n'était composé qu'en partie de cet alcaloïde [1]), fut dissous dans l'acide chlorhydrique étendu; la liqueur faiblement acide fut saturée par l'ammoniaque, puis mélangée avec un égal volume d'alcool; ensuite on ajouta une solution d'iodure de potassium, aussi longtemps qu'il continua à se former un précipité blanc. Après que le liquide eut été laissé tout un jour en repos, le précipité fut séparé par le filtre, lavé à l'alcool, puis dissous dans l'acide chlorhydrique étendu. Le liquide acide fut alors versé goutte à goutte, et en agitant continuellement, dans un excès d'ammoniaque diluée, et le précipité ainsi obtenu fut abandonné à lui-même pendant quelques jours. Ensuite il fut recueilli sur le filtre, lavé, séché, et dissous jusqu'à saturation dans de l'alcool à 90 pour cent. La solution laissa déposer pendant le refroidissement de magnifiques aiguilles de la combinaison $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H^2O$. Celles-ci furent soumises à une nouvelle cristallisation, puis recueillies et séchées à l'air sur du papier à filtre. Dans la plupart de mes expériences, cette quinidine hydratée a été mon point de départ; mais j'ai toujours eu soin de n'employer qu'un produit fraîchement préparé, de manière à n'avoir pas à craindre qu'il fut effleuri. En outre, je m'assurais, par l'analyse d'une partie de la matière, qu'elle renfermait effectivement la proportion voulue d'eau de cristallisation (12,2 pour cent).

---

1) Ce qu'on vend sous le nom de quinidine et de cinchonidine est rarement un produit pur. Dans les alcaloïdes commandés par moi, il se trouvait ordinairement à peu près autant de quinidine que de cinchonidine, et quelquefois plus de 30 pour cent de cinchonine.

§ 2. Pouvoir rotatoire spécifique de la quinidine en solution dans différents liquides neutres.

Le pouvoir rotatoire de la quinidine a été déterminé, tout comme celui de la quinine, pour des solutions dans l'alcool, le chloroforme, le benzol et le toluol. Prises à un degré de concentration à peu près égal, et examinées à la même température, ces solutions ont fourni les résultats suivants:

Nature du dissolvant.	Poids de la matière dissoute en 20 c.c. de liquide.	$(\alpha)_D$
Alcool absolu	0,3240 gr.	↗ 255°,4
Chloroforme	0,3240 „	228°,8
Benzol	0,3220 „	195°,2
Toluol	0,3240 „	206°,6

On voit que, pour la quinidine aussi, le p. r. s. dépend de la nature du dissolvant.

Pouvoir rotatoire spécique de la quinidine en solution dans l'alcool absolu, pour différents degrés de concentration et pour différentes températures.

Les circonstances ne m'ont pas permis de faire à ce sujet une série d'observations aussi complète que pour la quinine. D'un côté, lorsque la concentration était un peu considérable, le p. r. s. de la quinidine ne pouvait être déterminé à basse température, parce que l'alcaloïde cristallisait; et, d'un autre côté, les observations à ces températures ne purent être multipliées beaucoup, à cause des conditions atmosphériques. Le tableau suivant contient les résultats obtenus: (Tableau pag. 231).

Il résulte de ces chiffres, que le p. r. s. de la quinidine reste constant quand la proportion d'alcaloïde varie de 0,32 à 0,63 gr. par 20 c.c., mais qu'il augmente un peu pour une solution moins concentrée. L'unique observation que j'ai pu faire à une tempéra-

Poids de quinidine sur 20 c. c. d'alcool absolu.	T.	$(\alpha)_D$
0,1925 gr.	17° C.	↗ 258°,1
0,2221 „	17° C.	257°,3
0,3086 „	15° C.	261°,7
0,3240 „	17° C.	255°,4
0,6392 „	17° C.	256°,0
0,6395 „	17° C.	255°,5

ture plus basse suffit pour prouver que le p. r. s. décroît lorsque la température s'élève. A l'aide des données obtenues on peut calculer avec assez d'assurance le tableau suivant, où $(\alpha)_D$ est indiqué d'après la concentration et la température :

T.	Degré de concentration. Nombre de grammes sur 20 c.c. de liquide.		
	0,2	0,3	0,4—0,7
15	258°,6	256°,4	256°,1
16	258°,3	256°,1	255°,8
17	258°,0	255°,8	255°,5
18	257°,7	255°,5	255°,2
19	257°,4	255°,2	254°,9
20	257°,1	254°,9	254°,6
21	256°,8	254°,6	254°,3
22	256°,5	254°,3	254°,0

Pouvoir rotatoire spécifique de la quinidine en solution dans des mélanges d'alcool et d'eau.

L'étude de l'influence que la proportion d'eau d'un alcool dilué

exerce sur le p. r. s. de la quinidine, a fourni un résultat différent de celui que nous avons communiqué précédemment à propos du p. r. s. de la quinine, comme on le reconnaîtra aisément par le tableau suivant, où tous les chiffres se rapportent à des solutions de même concentration (0,324 gr. d'alcaloïde sur 20 c.c. de liquide) et de même température.

Composition du dissolvant.						$(\alpha)_D$ quinidine.
100	centièmes d'alcool	+	0,0	centièmes d'eau.	. . . .	↗ 255°,4
95,3	„ „	+	4,7	„ „	. . . . .	257°,6
90,5	„ „	+	9,5	„ „	. . . . .	259°,0
85,0	„ „	+	15,0	„ „	. . . . .	259°,4
80,0	„ „	+	20,0	„ „	. . . . .	259°,3
75,0	„ „	+	25,0	„ „	. . . . .	259°,4

Il ressort de ce tableau que, lorsque l'alcool est remplacé graduellement par de l'eau dans une solution de quinidine, le p. r. s. commence par augmenter, pour devenir bientôt constant à partir d'une proportion d'eau d'environ 10 pour cent. Si l'on compare les valeurs obtenues par moi pour le p. r. s. avec celles des observateurs antérieurs, on trouve un accord assez satisfaisant, quand on tient compte des conditions dans lesquelles les déterminations ont eu lieu.

Le chiffre de M. Pasteur, ↗ 250°,75, se rapporte à la teinte sensible. Bien que ce savant ne mentionne pas expressément si la quinidine employée par lui était anhydre ou non, je crois pourtant pouvoir inférer de la communication originale, insérée aux *Comptes rendus* XXXVI, p. 26, qu'il s'est servi de l'alcaloïde à l'état hydraté. Dans cette hypothèse, on aurait pour l'alcaloïde anhydre $(\alpha)_J$ = ↗ 285°,6. Nous avons déjà fait remarquer plus haut, que les chiffres relatifs à la teinte sensible peuvent être ramenés à ceux qui s'appliquent à la lumière jaune du sodium en les multipliant par $\frac{7}{8}$, à condition que les matières

examinées se comportent, sous le rapport du pouvoir dispersif, de la même manière que le quartz. Biot a trouvé que tel est en effet le cas de la plupart des matières actives. Pour la lumière jaune du sodium,

le chiffre trouvé par M. Pasteur devient donc ↗ 249°,9;
M. Hesse a trouvé . . . . . ↗ 260°,7,
tandis que la valeur $(\alpha)_D$ obtenue par moi est ↗ 255°,4.

Le résultat de M. Hesse ne peut toutefois être comparé immédiatement avec les deux autres, parce que M. Pasteur et moi avons dissous l'alcaloïde dans l'alcool absolu, tandis que M. Hesse s'est servi, pour opérer la dissolution, d'un esprit-de-vin de force inconnue.

Mais, pour l'alcool hydraté, le tableau communiqué en dernier lieu montre que mes chiffres coïncident presque avec celui de M. Hesse. Le chiffre de M. Pasteur, ramené à $(\alpha)_D$ par le calcul, est décidément trop fort; peut-être cela tient-il à ce que le pouvoir dispersif de la quinidine est, en réalité, un peu autre que celui du quartz.

---

§ 3. Pouvoir rotatoire spécifique de quelques sels de quinidine.

Des sels neutres de quinidine, trois seulement, à savoir le sulfate, le nitrate et le chlorhydrate, ont été étudiés par moi sous le rapport de leur pouvoir rotatoire spécifique. Les solutions à examiner ont été prises à dessein dans un état de concentration tel, que sur 20 c. c. de liquide il y avait environ 1 molécule (324 milligrammes) de quinidine, et que par conséquent les valeurs fournies par l'étude des sels de quinidine devenaient comparables avec celles obtenues pour la quinidine libre.

Voici les résultats des observations faites avec les trois sels sus-nommés:

Nom du sel.	Nature du dissolvant.	$(\alpha)_D$ à 17° C.
Sulfate de quinidine $^2(C_{20}H_{24}N_2O_2), SO_4H_2 + 2H_2O$	alcool absolu	↗ 211°,5
Nitrate de quinidine $C_{20}H_{24}N_2O_2, NO_3H$	alcool absolu	199°,3
Chlorhydrate de quinidine $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + 2H_2O$	eau	190°,8
" "	alcool absolu	199°,4
" "	alcool à 90,5 %	213°,0

On déduit de là pour le p. r. s. de la quinidine:

Tiré du sulfate (solution alcoolique). . . . . $(\alpha)_D$ = ↗ 255°,2
" " nitrate (solution alcoolique) . . . . . $(\alpha)_D$ = 232°,6
" " chlorhydrate (solution alcoolique) . . . $(\alpha)_D$ = 244°,1
" " " (solution aqueuse) . . . . $(\alpha)_D$ = 233°,6
" " " (sol. dans l'alc. à 90,5 %) $(\alpha)_D$ = 260°,7

On voit donc:

1°. Que dans des sels de quinidine différents, et sous des conditions à peu près semblables, l'alcaloïde n'a pas le même pouvoir rotatoire; 2° qu'une solution aqueuse et une solution alcoolique du même sel de quinidine peuvent présenter un p. r. s. différent; 3° qu'un contenu d'eau dans l'alcool peut exercer de l'influence sur le p. r. s. d'un sel de quinidine; 4° que le p. r. s. de la quinidine dans ses combinaisons est quelquefois plus petit que celui qu'elle offre à l'état isolé, alors même que dans les deux cas on emploie le même agent dissolvant. Pour les sels de quinine à acides inorganiques énergiques, nous avons obtenu, quant à ce dernier point, un résultat précisément opposé.

M. Hesse a aussi déterminé le p. r. s. du sulfate et du chlorhydrate de quinidine. Ses résultats s'éloignent assez notablement des miens, car, pour des solutions alcooliques ayant environ la

même concentration que celles employées par moi, il a trouvé:

P. r. s. du sulfate cristallisé (+ 2 H_2O) . . .	$(\alpha)_D =$	↗ 216°,7
„ du sulfate anhydre	$(\alpha)_D =$	226°,9
„ de la quinidine, déduit du précédent	$(\alpha)_D =$	261°,2
„ du chlorhydrate anhydre	$(\alpha)_D =$	242°,7
„ de la quinidine, déduit du précédent	$(\alpha)_D =$	270°,0

Comme il n'y a pas lieu de soupçonner d'impureté les produits sur lesquels M. Hesse et moi avons opéré, je crois devoir attribuer les différences surtout à ce que M. Hesse s'est servi d'alcool hydraté pour la dissolution de ses sels (du moins il n'est pas dit, dans le Mémoire original, que de l'alcool *absolu* ait été employé). Que le p. r. s. est effectivement beaucoup plus grand lorsque les sels en question sont dissous dans l'alcool hydraté, c'est ce que montre entre autres le fait que, pour le même chlorhydrate qui a fourni les autres déterminations ci-dessus rapportées, j'ai trouvé le chiffre ↗ 260°,7 en prenant comme dissolvant de l'alcool à 90,5 pour cent; il est probable que si le chlorhydrate avait été dissous dans de l'alcool contenant une plus forte proportion d'eau, on aurait obtenu un chiffre encore plus élevé pour le p. r. s.

---

§ 4. Pouvoir rotatoire spécifique de la quinidine dissoute dans un excès d'acide.

Le p. r. s. de la quinidine en solution dans un excès d'acide a été déterminé de la manière que j'ai indiquée précédemment (p. 223) à propos de la quinine, et en prenant toujours la même quantité d'alcaloïde (0,324 gr. = 1 molécule) pour 20 c.c. de liquide. Les résultats de ces expériences sont consignés dans les tableaux suivants:

Acide sulfurique.

Nombre de molécules SO_4H_2	$(\alpha)_D$
1	↗ 315°,5
1¼	321°,9
1½	321°,8
2½	321°,2
5	320°,5
10	316°,9

Acide phosphorique.

Nombre de molécules PO_4H_3	$(\alpha)_D$
2	↗ 321°,8
2⅓	323°,7
3	324°,6
4	324°,8
5	324°,0
8	322°,8

Acide chlorhydrique.

Nombre de molécules Cl H.	$(\alpha)_D$
2	↗ 322°,0
2¼	326°,0
2½	326°,1
3	325°,2
5	321°,2
10	315°,0
20	305°,6

Acide nitrique.

Nombre de molécules NO_3H	$(\alpha)_D$
2	↗ 322°,5
2¼	327°,8
2½	329°,3
3	328°,3
5	323°,5
10	319°,3
20	313°,5

Acide chlorique.

Nombre de molécules ClO_3H	$(\alpha)_D$
2	↗ 326°,2
2½	327°,7
3	328°,2
4	329°,1
6	327°,6
8	325°,4

Acide perchlorique.

Nombre de molécules ClO_4H	$(\alpha)_D$
2½	↗ 332°,5
3	333°,0
4	333°,7
5	332°,0

Acide oxalique.

Nombre de molécules $C_2H_2O_4$.	$(\alpha)_D$
1	↗ 278°,9
1¼	296°,1
1½	305°,4
2	315°,5
2½	816°,4
3	316°,3
4	316°,2

Acide formique.

Nombre de molécules CH_2O_2	$(\alpha)_D$
1	236°,3
1½	257°,0
2	286°,2
2½	298°,8
3	308°,9
3½	312°,6
4½	316°,7
6	321°,5
8	323°,7
10	323°,4
20	325°,8
40	325°,1
60	324°,0

Acide acétique.

Nombre de molécules $C_2H_4O_2$	$(\alpha)_D$
2	248,°6
2½	258°,0
3	263°,9
4	273°,2
5	280°,3
6	286°,7
7	290°,6
9	297°,4
12	303°,3
15	307°,1
18	309°,7
21	312°,2
25	313°,2
30	314°,7
40	318°,3
50	318°,2
60	318°,4
70	318°,0

En considérant avec attention les chiffres obtenus, ou les courbes construites à leur aide, on voit que, lorsque la quinidine est dissoute dans un excès de plus en plus grand d'acide, il se produit à peu près les mêmes phénomènes que ceux dont nous nous sommes occupés plus haut, p. 226.

Il y a toutefois lieu de remarquer, quant à la manière dont la quinine et la quinidine se comportent dans des circonstances semblables, un point de différence, à savoir, que les valeurs numériques des maxima ne se suivent pas dans le même ordre pour les deux alcaloïdes. Nous nous réservons de revenir là-dessus plus loin, quand les phénomènes que présente l'action d'un excès d'acide sur la cinchonine et la cinchonidine auront été examinés à leur tour.

IV.

Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine a l'état libre et a l'état combiné.

§ 1. Données antérieures.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine en solution alcoolique a été déterminé pour la première fois par A. M. Bouchardat, en 1843 (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3], IX, p. 213 et suiv.) [1]). Ce savant a trouvé pour la teinte sensible $(\alpha) = \nearrow 303^\circ,8$, ce qui répond à une valeur $(\alpha) = \nearrow 265^0,9$ pour la raie jaune D. M. Bouchardat a déterminé, en outre, le p. r. s. de la cinchonine en dissolution dans les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique étendus avec de l'eau et de l'alcool, et il est ainsi arrivé à ce résultat, que le p. r. s. de l'alcaloïde est diminué par l'influence de l'acide. Les données de M. Bouchardat ne permettent pas de savoir au juste combien de molécules d'acide il a employées pour 1 molécule de cinchonine, et comme c'est précisément de ce rapport que dépend la grandeur du p. r. s., les chiffres communiqués par lui n'ont que peu de valeur.

M. de Vry a déterminé le p. r. s. de la cinchonine en solution iodhydrique (acide?), et il a trouvé $\alpha_J = \nearrow 242^0,6$, tant pour la vraie cinchonine que pour la huanokine de M. Erdmann.

M. Hesse, dans le Mémoire cité ci-dessus, p. 258, communique le résultat qu'il a obtenu pour le p. r. s. de la cinchonine dissoute dans l'alcool à 95 pour cent. Il a trouvé pour la raie jaune D, à la température de 15° C.: $(\alpha) = 226^\circ,5$.

---

[1]) Ce chiffre a été calculé à l'aide des résultats originaux obtenus par M. Bouchardat. Le chiffre qu'il indique lui-même pour α_r $(237^0,5)$ est fautif; des résultats donnés, on déduit en effet $(\alpha)_r = \nearrow 222^0,8$ ou $(\alpha)_r = \nearrow 232^0,9$, suivant qu'on prend comme base la valeur trouvée directement pour la lumière rouge ou celle qu'on tire de α_J.

§ 2. Préparation de la cinchonine pure. Pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine en solution dans des liquides neutres.

Il y a une couple d'années j'ai déterminé le p. r. s. de la cinchonine en solution dans l'alcool et dans le chloroforme, pour la raie D (Voir *Arch. néerl.*, t. VIII, p. 70). J'ai trouvé alors:

dans la solution alcoolique . . . . . ↗ 228°,0
dans la solution chloroformique . . . . . ↗ 212°,0.

Partant de l'idée que la valeur du p. r. s. dans la solution alcoolique pourrait peut-être servir plus tard de fondement à la détermination quantitative des alcaloïdes du quinquina, j'ai cru qu'il ne serait pas inutile, vu l'habitude plus grande que j'avais acquise depuis mon premier travail, de faire de nouveau, avec le plus grand soin, quelques déterminations du p. r. s. de la cinchonine dissoute dans l'alcool absolu.

Les nouveaux résultats obtenus concordent très bien entre eux, mais sont un peu plus faibles que les précédents; j'ai trouvé maintenant, en effet:

Produit A: $(\alpha)_D =$ ↗ 223°,7
„ „ $(\alpha)_D =$ ↗ 223°,0
„ B $(\alpha)_D =$ ↗ 223°,0
„ „ $(\alpha)_D =$ ↗ 223°,3
et par conséquent en moyenne: $(\alpha)_D =$ ↗ 223°,3

La cinchonine, qui a fourni ces résultats, avait été obtenue en faisant cristalliser du sulfate de cinchonine 4 ou 5 fois dans l'eau, précipitant la solution du sel par l'ammoniaque, lavant l'alcaloïde précipité, le séchant et enfin le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

La différence d'environ 5° entre les chiffres trouvés autrefois et ceux auxquels j'étais conduit maintenant, ne laissa pas de me surprendre et m'engagea à revoir encore une fois mes annotations primitives. Je reconnus alors que le chiffre donné précédemment, 228°,0, avait été obtenu, non pas (comme il est dit

dans les *Arch. néerl.*, t. VIII) par l'examen d'une solution dans l'alcool absolu, mais par l'examen d'une solution dans l'alcool à 90 pour cent en poids. Une nouvelle expérience, avec de l'alcool du degré de concentration qui vient d'être indiqué, confirma le résultat antérieur, car je trouvai: $(\alpha)_D = \nearrow 228^0,8$.

On voit donc que, pour la cinchonine aussi, le p. r. s. est modifié par la présence de l'eau dans l'alcool employé pour opérer la dissolution. D'une expérience isolée je crois devoir inférer que, si le p. r. s. augmente d'abord quand la proportion d'eau s'élève, plus tard (à environ 80 pour cent) il éprouve une diminution.

Le fait que le p. r. s. de la cinchonine, tout comme celui des autres alcaloïdes du quinquina, dépend de la température, a pu être mis en évidence par une expérience exécutée à basse température. Pour une concentration de 0,100 gr. sur 20 c.c., j'ai trouvé à 0° C. $(\alpha)_D = \nearrow 234^0,9$, ce qui montre que le p. r. s. diminue d'environ $0^0,7$ pour chaque degré C. d'augmentation de température.

Quant à savoir si le p. r. s. de la cinchonine dissoute dans l'alcool dépend aussi de la concentration de cette solution, c'est ce que je n'ai pu décider, parce que la solubilité de l'alcaloïde dans l'alcool est assez faible. En tant que mes résultats *pourraient* l'indiquer, une pareille dépendance n'existe pas.

Nous pouvons donc donner, avec assez d'assurance, les valeurs suivantes pour le p. r. s. de la cinchonine dissoute dans l'alcool aux températures moyennes (la concentration est de 0,10—0,15 gr. par 20 c.c. de liquide):

T.	$(\alpha)_D$
15° C.	$\nearrow 224^0,7$
16° „	$224^0,0$
17° „	$223^0,3$
18° „	$222^0,5$
19° „	$221^0,8$
20° „	$221^0,1$

Pour ce qui concerne maintenant le p. r. s. de la cinchonine dissoute dans le chloroforme, il paraît résulter de mes observations antérieures qu'il est fortement influencé par le degré de concentration du liquide, circonstance qui, d'après mon expérience, se présente plus souvent pour les solutions chloroformiques. Toutefois, ici non plus, nous ne pouvons répondre *entièrement* des résultats obtenus, parce que la somme totale de la déviation s'élevait à peine à $3\frac{1}{2}$ degrés; les chiffres trouvés sont les suivants:

Concentration. Nombre de grammes sur 20 c.c. de liquide.	$(\alpha)_D$
0,0914	↗ 214°,8
0,1028	211°,7
0,1072	212°,3
0,1115	209°,6

La comparaison de mes résultats avec ceux de M. Hesse montre qu'il existe entre les uns et les autres un accord très satisfaisant. Le chiffre afférent à une solution de cinchonine dans l'alcool à 95 pour cent doit, d'après les résultats de mes recherches, se trouver à peu près à égale distance entre 223° et 228°. M. Hesse trouve effectivement 226°,5 à 15° C., ce qui, réduit à 17° C., deviendrait 224°,1. Comment il est possible que le chiffre de M. Bouchardat s'éloigne autant des nôtres, et cela pour un alcaloïde qu'il est si facile d'obtenir pur, c'est ce que je ne m'explique en aucune façon.

Finalement, je ferai encore remarquer qu'ayant reçu de M. de Vry un échantillon *authentique* de la *huanokine* d'Erdmann, j'en ai aussi déterminé le p. r. s. après l'avoir dissoute dans l'alcool à 90 pour cent, et que j'ai également obtenu pour elle le chiffre ↗ 228°,0; de sorte que l'identité de la huanokine et de la cinchonine se trouve par là confirmée de nouveau.

§ 3. Pouvoir rotatoire spécifique de quelques sels de cinchonine.

Déjà dans une occasion antérieure j'avais étudié, quant à leur p. r. s., quelques-uns des sels de la cinchonine, qui se dissolvent assez facilement dans l'eau et l'alcool. Je me permets de reproduire ici succinctement les résultats obtenus, 1° pour faire ressortir de nouveau que le p. r. s. de la cinchonine n'est pas le même dans les différents sels, et 2° pour appeler encore une fois tout spécialement l'attention sur le fait, que la nature du dissolvant exerce une influence décisive sur le p. r. s. des composés chimiques, et, ici en particulier, sur celui de la cinchonine dans ses combinaisons. Toutes les observations se rapportent à une température de 16°—21° C. (Tableau pag. 243.)

En calculant à l'aide de ces chiffres le p. r. s. de la cinchonine, tel qu'il se présente dans les sels de cet alcaloïde, on trouve les valeurs moyennes suivantes pour la moyenne des degrés de concentration indiqués dans le tableau:

P. R. S. de la cinchonine $(\alpha)_D$.

Calculé à l'aide du p. r. s. du sulfate,		dissous dans l'eau . . .	↗ 204°,2
„ „ „ „ „ „	„ „ „	l'alc. abs. .	232°,9
„ „ „ „ „ „	chlorhydr., „ „	l'eau	201°,0
„ „ „ „ „ „	„ „ „	l'alc. abs. .	204°,4
„ „ „ „ „ „	„ „ „	l'alc. à 93 pCt.	216°,1
„ „ „ „ „ „	„ „ „	l'alc. à 29 pCt.	229°,1
„ „ „ „ „ „	nitrate, „ „	l'eau	190°,0
„ „ „ „ „ „	„ „ „	l'alc. abs. .	212°,2
„ „ „ „ „ „	„ „ „	l'alc. à 93 pCt.	225°,7

Les résultats obtenus par M. Hesse s'accordent, en partie, assez bien avec les miens. En effet, pour le chlorhydrate cristallisé il a trouvé, dans une dissolution alcoolique ayant à peu près la même concentration que les miennes, $(\alpha)_D =$ ↗ 164°,6; mais le sulfate, dans une dissolution alcoolique d'une concentration d'environ 0,06, lui a donné $(\alpha)_D =$ 200°,5. Il est possible que M.

Nom du sel.	Nature du dissolvant.	Concentration.	T	$(\alpha)_D$
Sulfate de cinchonine. $2(C_{20}H_{24}N_2O), SO_4H_2+2H_2O$	Eau	0,014	16°C.	168°,9
"	"	0,013	16° "	166°,0
"	"	0,013	21° "	168°,6
"	"	0,013	17° "	166°,6
"	"	0,012	16° "	168°,4
"	Alcool absolu.	0,045	19° "	191°,3
"	"	0,030	16° "	191°,9
"	"	0,023	17° "	190°,8
Chlorhydrate de cinchonine. $C_{20}H_{24}N_2O, ClH+2H_2O$	Eau	0,016	17° "	161°,6
"	"	0,026	18° "	158°,6
"	"	0,028	18° "	158°,2
"	"	0,031	16° "	154°,5
"	"	0,031	17° "	156°,0
"	Alcool absolu.	0,022	17° "	167°,0
"	"	0,029	17°	166°,5
"	"	0,039	17° "	165°,1
"	Alcool à 93 pCt.	0,054	16° "	174°,9
"	" " 29 "	0,032	17° "	185°,5
Nitrate de cinchonine. $C_{20}H_{24}N_2O, NO_3H+\frac{1}{2}H_2O$	Eau	0,027	17° "	154°,0
"	"	0,024	17° "	154°,2
"	"	0,032	17° "	153°,7
"	Alcool absolu.	0,019	17° "	172°,0
"	"	0,021	17° "	171°,9
"	Alcool de 93 pCt.	0,026	17° "	180°,8

Hesse, pour dissoudre la matière, ait employé ici de l'alcool à 95 pour cent, comme il l'avait fait pour la cinchonine pure; toutefois, son Mémoire ne donne à ce sujet aucune indication directe.

---

§ 4. Pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine dissoute dans un excès d'acide.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine, tel qu'on l'observe en cas de sursaturation par divers acides, a été déter-

miné à la témpérature de 17° C. et pour un degré de concentration d'environ 0,308 gr. de cinchonine sur 20 c.c. de liquide. Comme le montrent les tableaux suivants, où sont consignés les chiffres obtenus, le résultat est en général conforme à celui auquel avait conduit l'étude de la quinine et de la quinidine. Je me réserve de revenir plus tard sur quelques points de différence secondaires.

Acide sulfurique.

Nombre de molécules SO_4H_2	$(\alpha)_D$
1	↗ 255°,7
1¼	258°,4
1½	258°,1
2	258°,7
3	258°,1
5	257°,1

Acide nitrique.

Nombre de molécules NO_3H.	$(\alpha)_D$
2	↗ 253°,9
2½	257°,3
3	257°,8
4	254°,6
6	252°,1
10	251°,8

Acide chlorhydrique.

Nombre de molécules ClH	$(\alpha)_D$
2	↗ 254°,1
2½	259°,0
3	258°,7
4	257°,7
6	255°,3
10	252°,1
20	246°,0

Acide bromhydrique.

Nombre de molécules Br H.	$(\alpha)_D$
2	↗ 253°,4
2½	256°,1
3	256°,1
4	255°,8
6	251°,8
10	246°,9

Acide chlorique.

Nombre de molécules ClO_3H	$(\alpha)_D$
2	↗ 262°,2
3	262°,0
4	262°,5
8	262°,1
10	261°,1
12	259°,1

Acide perchlorique. [1])

Nombre de molécules ClO_4H.	$(\alpha)_D$
2	↗ 251°,4
2¼	259°,6
2½	261°,1
4	262°,1
6	262°,7

[1]) Lorsque la quantité d'acide dépassait 6 molécules, il se déposait un hyperchlorate.

Acide phosphorique.

Nombre de molécules PO_4H_3.	$(\alpha)_D$
1,33	↗ 213°,0
1,50	226°,6
1,67	234°,5
1,79	243°,9
2,38	256°,6
2,93	259°,0
3,57	258°,5
4,17	258°,9
5,95	259°,0
23,20	255°,0

Acide formique.

Nombre de molécules CH_2O_2.	$(\alpha)_D$
2	↗ 242°,2
2½	243°,9
3	245°,6
4	250°,7
6	256°,5
8	258°,1
10	257°,8
14	258°,5
20	258°,9
45	257°,9
92	254°,0

Acide acétique.

Nombre de molécules $C_2H_4O_2$	$(\alpha)_D$
2	↗ 217°,3
3	218°,5
4	225°,3
6	232°,6
8	236°,8
11	240°,1
15	245°,0
20	247°,4
30	250°,5
40	249°,7
60	249°,7

Acide oxalique.

Nombre de molécules $C_2H_2O_4$	$(\alpha)_D$
1	↗ 234°,3
1¼	241°,1
1½	247°,8
2	252°,5
3	253°,9
4	253°,7
5	252°,3
10	250°,6

V.

Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonidine a l'état libre et a l'état combiné.

§ 1. Données antérieures. Préparation de la cinchonidine pure.

Le pouvoir rotatoire de la cinchonidine en solution alcoolique a été déterminé pour la première fois par M. Pasteur [1]), en 1853, après qu'il eut trouvé que ce qu'on avait appelé jusqu'alors quinidine consistait en un mélange de deux alcaloïdes, dont l'un (quinidine) se dépose à l'état hydraté et l'autre (cinchonidine) à l'état anhydre, quand on les fait cristalliser par solution dans l'alcool aqueux. En opérant sur un liquide d'une concentration de 0,0127 et à 18° C., M. Pasteur trouva pour la teinte sensible $(\alpha)_J = \nwarrow 144^0,61$ [2]). Si l'on réduit cette valeur à celle de la lumière jaune du sodium, en supposant que le pouvoir dispersif exercé par l'alcaloïde dans la polarisation circulaire soit égal à celui du quartz, on obtient $(\alpha)_D = \nwarrow 126^\circ,6$.

Après M. Pasteur, le pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonidine en solution alcoolique a été déterminé par M. Scheibler (*Chem. Berichte*, IV, p. 692). Ce chimiste, ainsi que nous l'apprend M. Hesse à l'endroit que vient d'être cité, trouva $(\alpha)_J = \nwarrow 113^\circ$. Selon toute probabilité, M. Hesse a ici proprement en vue la valeur du p. r. s. pour la raie jaune du sodium, et *non* celle pour le *jaune moyen* (correspondant à la teinte sensible), qui est ordinairement indiquée par le signe $(\alpha)_J$. C'est ce que je crois pouvoir

1) *C. R.*, t. XXXV, 1. p. 26; t. XXXVII, p. 110.

2) M. Hesse donne par erreur 141°,61 comme le chiffre de M. Pasteur.

inférer: 1_0 de la circonstance que le produit examiné par M. Scheibler provenait de M. Hesse lui-même, était donc certainement pur, et a fourni une valeur (↖ 113°) qui concorde presque exactement avec les résultats (voir ci-dessous) obtenus plus tard par M. Hesse lui-même, pour la *lumière jaune du sodium*;

2° de ce que, dans tous ses Mémoires, M. Hesse ne fait évidemment aucune différence entre le *jaune moyen* (couleur complémentaire de la teinte sensible) et la lumière jaune du sodium.

Postérieurement à M. Scheibler, ainsi que nous venons de le dire, M. Hesse (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, CLXVI, p. 241) a de nouveau étudié le p. r. s. de la cinchonidine dissoute dans l'alcool absolu, pour divers degrés de concentration de la solution, à la température de 15° C. Voici les résultats obtenus:

Nombre de grammes sur 100 c.c. de la solution.	$(\alpha)_D$
3,1538	↖ 112°,58
5,255	112°,56
5,840	112°,33

Malgré le bel accord qui se manifeste entre les expériences de M. Scheibler et celles de M. Hesse, j'ai pensé qu'il ne serait pas superflu de déterminer encore une fois le p. r. s. de la cinchonidine, en examinant surtout si la température, le degré de concentration de la solution et la présence d'une plus ou moins grande quantité d'eau dans l'alcool employé exerçaient quelque influence sur le p. r. s.

Pour répondre à tous les doutes concernant la pureté des produits sur lesquels j'ai opéré, je ferai connaître en peu de mots la manière dont a été préparé l'alcaloïde qui a servi à mes expériences.

De la cinchonidine du commerce, qui à l'examen se montra composée essentiellement d'un mélange de quinidine, cinchonine

et cinchonidine, fut dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis la solution fut neutralisée aussi exactement que possible au moyen de l'ammoniaque à une douce chaleur. On ajouta alors à la solution un excès d'iodure de potassium, et on abandonna le liquide à lui-même pendant plusieurs jours. L'iodhydrate de quinidine qui s'était précipité fut séparé par le filtre, et à la liqueur filtrée on ajouta un excès de tartrate double de potasse et de soude. Le précipité qui prit naissance fut lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution ainsi obtenue fut versée goutte à goutte, en agitant continuellement, dans un excès d'ammoniaque. L'alcaloïde précipité fut séché à l'air et épuisé à différentes reprises par l'éther. Le résidu, qui devait consister entièrement ou presque entièrement en cinchonidine, fut dissous, à l'aide de la chaleur, dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique; par le refroidissement la liqueur laissa déposer un chlorhydrate neutre, qui fut dissous dans l'eau et décomposé de nouveau par un excès d'ammoniaque. L'alcaloïde ainsi précipité, bien lavé et séché, fut dissous jusqu'à saturation dans de l'alcool concentré chaud. Peu à peu il se sépara d'assez grand cristaux, qui, séchés à l'air, n'éprouvaient pas d'altération, ne donnaient à aucun degré la réaction de la quinine ou de la quinidine, et conservaient, après des cristallisations répétées dans l'alcool concentré, le même pouvoir rotatoire.

---

§ 2. Pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonidine en solution dans des liquides neutres.

Le produit obtenu comme je viens de le dire m'a donné les résultats suivants pour les dissolutions dans l'alcool absolu: (*voir* le premier tableau de la page 249).

Ces résultats montrent que la température et le degré de concentration ont effectivement une influence appréciable sur le p. r. s. de la cinchonidine. Il permettent de calculer avec une probabilité suffisante le tableau suivant, où l'on peut trouver la valeur de $(\alpha)_D$ pour différents degrés de température et de concentration (*voir* le second tableau de la page 249):

Poids de cinchonidine sur 20° c. c. de la solut.	T.	$(\alpha)_D$
0,3040 gr.	0° C.	↖ 112°,8
0,308 „	17° C.	109°,6
0,5182 „	17° C.	108°,5
0,771 „	17° C.	107°,8

T.	Degré de concentration. Nombre de grammes sur 20 c.c. de la solution.					
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
15	110°,0	109°,6	109°,2	108°,8	108°,4	108°,0
16	109°,8	109°,4	109°,0	108°,6	108°,2	107°,8
17	109°,6	109,°2	108°,8	108°,4	108°,0	107°,6
18	109°,4	109°,0	108°,6	108°,2	107°,8	107°,4
19	109°,2	108°,8	108°,4	108°,0	107°,6	107°,2
20	109°,0	108°,6	108°,2	107°,8	107°,4	107°,0
21	108°,8	108°,4	108°,0	107°,6	107°,2	106°,8
22	108°,6	108°,2	107°,8	107°,4	107°,0	106°,6

Lorsque la cinchonidine est dissoute dans de l'alcool qui contient de l'eau, son pouvoir rotatoire spécifique diffère de celui de la cinchonidine dissoute dans l'alcool absolu. Cela est mis en évidence par les résultats suivants, obtenus à la température de 17° C.:

Composition du dissolvant.							$(\alpha)_D$
100,0 part. (en poids) d'alc.			+	0,0 part. (en poids) d'eau			↖ 109°,6
90,5	„	„	„ +	9,5	„	„	115°,0
80,2	„	„	„ +	19,8	„	„	117°,8
70,4	„	„	„ +	29,6	„	„	120°,4
60,0	„	„	„ +	40,0	„	„	121°,1

Mieux que par les chiffres ci-dessus, l'influence que la teneur en eau de l'alcool employé exerce sur le p. r. s. de la cinchonidine se laisse apprécier par le tracé graphique (Fig. 4), qui a été construit à l'aide des résultats obtenus, et qui fournit une nouvelle preuve de la grande exactitude à laquelle le polaristrobomètre permet d'atteindre.

Nous avons vu précédemment que la quinine, la quinidine et la cinchonine, dissoutes dans le chloroforme, présentent un p. r. s. un peu différent de celui qu'elles possèdent en cas de dissolution dans l'alcool absolu. Pour la cinchonidine, la différence est beaucoup plus considérable que pour les trois alcaloïdes qui viennent d'être nommés, comme il résulte des chiffres suivants, qui montrent, en outre, qu'ici également la concentration de la dissolution n'est pas sans influence:

Concentration. Nombre de grammes de cinchonidine sur 20 c.c. de la solution chloroformique.	$(\alpha)_D$ à 17° C.
0,3089	↖ 77°,3
0,6823	74°,0

§ 3. Pouvoir rotatoire spécifique de quelques sels de cinchonidine.

Pour la cinchonidine, de même que pour la quinidine, je n'ai déterminé le p. r. s. que de trois sels, savoir, le chlorhydrate, le nitrate et le sulfate. Ces trois sels ont été préparés par moi-même, au moyen de cinchonidine pure; quant au sulfate, j'en possédais en outre un très bel échantillon cristallisé en aiguilles longues et assez volumineuses, qui provenait d'un fabricant français, M. Tallandier, et que M. le Dr. de Vry avait bien voulu mettre à ma disposition. Comme l'étude de la cinchonidine m'avait fourni la preuve que le degré de concentration et la présence d'une

quantité plus ou moins grande d'eau dans l'alcool employé pour opérer la dissolution exercent une influence très notable sur le p. r. s. de l'alcaloïde libre, j'ai examiné le chlorhydrate à différents degrés de concentration, et, tant pour le chlorhydrate que pour le nitrate, j'ai fait usage non-seulement d'eau ou d'alcool pur, mais aussi de mélanges de ces deux liquides en différentes proportions.

Voici les chiffres qui résultent de mes expériences:

Nom du sel.	Nature du dissolvant.	Concentrat. Nombre de grammes sur 20 c.c. de liq.	$(\alpha)_D$ à 17° C.
Chlorhydrate de cinchonidine $C_{20}H_{24}N_2O, ClH+H_2O$	Eau	0,3712	↖ 104°,6
"	"	0,4798	102°,3
"	"	0,6023	99°,3
"	Alcool absolu	0,3499	99°,9
"	"	0,5074	97°,5
"	"	0,6213	96°,2
"	Alcool à 89 pCt.	0,3529	119°,6
"	" " 80 "	0,3635	128°,7
Nitrate de cinchonidine $C_{20}H_{24}N_2O, NO_3H+H_2O$	Eau	0,3377	99°,9
"	Alcool absolu	0,3658	103°,2
"	Alcool à 89 pCt.	0,3788	119°,0
"	" " 80 "	0,3691	127°,0
Sulfate de cinchonidine $_2(C_{20}H_{24}N_2O).SO_4H_2+6H_2O$	Alcool absolu	0,34—0,38	118°,7
"	Alcool à 89 pCt.	0,3622	128°,7
"	" " 80 "	0,3686	131°,2

Les résultats obtenus nous apprennent: 1°. que pour le chlorhydrate de cinchonidine, et probablement aussi pour d'autres sels de cinchonidine, le p. r. s. diminue quand le degré de concentration croît. 2°. Que le p. r. s. des trois sels étudiés est plus grand lorsqu'ils sont dissous dans certains mélanges d'eau et d'alcool que lorsque le dissolvant est de l'eau pure ou de l'alcool pur.

Si l'on représente par un tracé graphique la loi suivant laquelle le p. r. s. dépend de la composition du dissolvant, on voit que les courbes obtenues ont entre elles une très grande ressemblance. 3°. Que, toutes choses égales d'ailleurs, le p. r. s. des sels de cinchonidine examinés n'est pas le même dans une dissolution aqueuse et dans une dissolution alcoolique. 4°. Que, le même dissolvant (alcool) étant employé, la cinchonidine possède un p. r. s. beaucoup plus grand dans ses sels qu'à l'état libre. En effet, à la température de 17° C., nous avons trouvé, pour une égale quantité de l'alcaloïde en solution alcoolique:

P. R. S. de la cinchonidine à l'état libre	$(\alpha)_D$ =	↖ 109°,6
„ „ „ calc. d'après le chlorhydr.	„ =	119°,5
„ „ „ „ „ „ nitrate . .	„ =	130°,3
„ „ „ „ „ „ sulfate . .	„ =	106°,7

On voit, en outre, que le p. r. s. de l'alcaloïde n'est pas modifié au même degré lorsqu'il s'unit à l'un ou à l'autre des trois acides, chlorhydrique, nitrique ou sulfurique.

---

§ 4. Pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonidine dissoute dans un excès d'acide.

Les recherches dans cette direction, exécutées comme pour les autres alcaloïdes du quinquina, ont donné les résultats suivants:

Acide sulfurique.		Acide phosphorique.	
Nombre de molécules SO_4H_2	$(\alpha)_D$	Nombre de molécules PO_4H_3	$(\alpha)_D$
1	↗ 175°,7	1⅓	↗ 150°,2
1¼	179°,8	1⅔	167°,4
1½	179°,9	2	176°,4
2	179°,6	2⅓	179°,1
2½	179°,8	2⅔	179°,4
3½	179°,5	3	180°,0
5	177°,7	5	179°,1
10	176°,4	6⅔	178°,5

Acide chlorhydrique.

Nombre de molécules Cl H.	$(\alpha)_D$
2	↗ 174°,4
3	175°,6
4	175°,1
6	174°,1
8	171°,6
14	167°,1
20	163°,4

Acide nitrique.

Nombre de molécules NO_3H	$(\alpha)_D$
2	↗ 173°,8
3	177°,5
4	175°,5
6	173°,5
9	171°,5
14	166°,4
20	161°,2

Acide chlorique.

Nombre de molécules $Cl\,O_3\,H$	$(\alpha)_D$
2	↗ 182°,3
3	183°,4
4	181°,6
6	180°,4
9	179°,1
14	178°,3
20	176°,0

Acide perchlorique.

Nombre de molécules $Cl\,O_4\,H$	$(\alpha)_D$
2	↗ 181°,9
3	183°,0
4	182°,1
6	180°,2
8,3	179°,1
13,3	178°,5
20	177°,3

Acide formique.

Nombre de molécules CH_2O_2	$(\alpha)_D$
2	↖ 157°0
3	163°,7
4	170°,2
6	174°,6
8	175°,6
10	175°,5
15	175°,8
25	177°,9
40	176°,0

Acide oxalique.

Nombre de molécules $C_2\,H_2\,O_4$	$(\alpha)_D$
1	↖ 153°,6
1½	167°,6
2	173°,3
2½	177°,3
3	177°,5
4	176°,5
5	175°,3
7½	171°,9
9,9	169°,7

Acide acétique.

Nombre de molécules $C_2H_4O_2$.	$(\alpha)_D$
2	↗ 136°,1
2½	141°,5
3	146°,6
4	151°,1
5	156°,2
7½	162°,1
10	165°,2
12	166°,0
16	169°,0
20	169°,7
30	172°,2
40	172°,9
60	173°,8
76	172°,2

VI.

Remarques au sujet des résultats obtenus jusqu'ici.

L'étude du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes du quinquina, sous l'influence d'un excès d'acide, a fourni des résultats qui, sous beaucoup de rapports, peuvent être appelés remarquables et inattendus.

En premier lieu, nous ferons remarquer que, à peu d'exceptions près, et tant pour les acides inorganiques que pour les acides organiques, le

maximum du p. r. s. n'est pas encore atteint lorsque l'alcaloïde est déjà uni à la quantité d'acide qui correspond à la formation d'un sel dit acide. D'un autre côté, en ce qui concerne les acides inorganiques forts, cette quantité n'a ordinairement besoin d'être dépassée que de très peu pour que le maximum soit obtenu ; si alors on continue à ajouter de l'acide, le p. r. s. diminue de nouveau, et cette diminution se fait le plus souvent avec une vitesse progressivement croissante. Parmi les acides inorganiques sur lesquels l'examen a porté, il n'y a que l'acide phosphorique qui fasse exception : nous voyons que le maximum du p. r. s. des alcaloïdes n'est atteint qu'avec un excès relativement assez grand de cet acide.

Pour ce qui regarde les acides organiques dont nous avons étudié l'influence sur le p. r. s. des alcaloïdes, une notable différence se manifeste clairement entre l'acide acétique, d'une part, et les acides formique et oxalique, d'autre part.

Les deux derniers agissent sur l'alcaloïde à peu près de la même manière que l'acide phosphorique, tandis que l'acide acétique, au contraire, ne paraît faire sentir toute son influence sur le p. r. s. que lorsqu'on en ajoute un excès très grand, qui peut aller quelquefois jusqu'à plus de 60 molécules d'acide pour 1 molécule de l'alcaloïde.

Il y a un intérêt spécial à comparer entre eux les maxima qui, pour un *même* alcaloïde, sont atteints sous l'influence d'acides différents. On reconnaît immédiatement qu'ils ne sont pas égaux, mais que leur différence n'est pas aussi grande qu'on aurait pu l'attendre d'après les valeurs divergentes que présente le p. r. s. dans le cas où l'alcaloïde ne se trouve en présence que de 2 molécules d'un acide monobasique ou de 1 molécule d'un acide bibasique. Les différences sont quelquefois si petites, qu'au premier abord on serait tenté de les attribuer à des erreurs d'observation. Cette présomption toutefois (au moins lorsqu'on ne se renferme pas entre des limites trop étroites) n'est justifiée par rien, comme on peut le conclure 1° de l'exactitude des observations et de la forme régulière des courbes qui se laissent construire à l'aide des chiffres obtenus, et 2° de la circonstance que, en comparant les

résultats relatifs aux *quatre* alcaloïdes du quinquina, on trouve fréquemment des analogies prononcées.

Si l'on compare les maxima qui s'observent chez les *différents* alcaloïdes sous l'action d'acides *divers*, on constate que (en ce qui concerne leur valeur numérique) ils ne se présentent pas constamment dans le même ordre chez les quatre alcaloïdes. Pour se convaincre de ce fait, on n'a qu'a jeter un coup d'œil sur le tableau suivant, où les maxima relatifs à ces quatre alcaloïdes sont rangés dans l'ordre des valeurs numériques décroissantes:

Quinine.	Max.	Quinidine.	Max.
Acide perchlorique....	288°,3	Acide perchlorique....	333°,7
" chlorique.....	285°,7	" nitrique.....	329°,3
" nitrique.....	284°,2	" chlorique.....	329°,1
" phosphorique...	280°,0	" chlorhydrique...	326°,1
" formique.....	279°,9	" formique.....	325°,8
" chlorhydrique...	279°,2	" phosphorique...	324°,8
" sulfurique.....	278°,8	" sulfurique.....	321°,9
" acétique.....	276°,9	" acétique.....	318°,3
" oxalique.....	271°,7	" oxalique.....	316°,4

Cinchonine.	Max.	Cinchonidine.	Max.
Acide perchlorique....	262°,7	Acide chlorique.....	183°,4
" chlorique.....	262°,5	" perchlorique....	183°,0
" phosphorique...	259°,0	" phosphorique...	180°,0
" chlorhydrique...	259°,0	" sulfurique.....	179°,9
" sulfurique.....	258°,4	" formique.....	177°,9
" formique.....	258°,1	" nitrique.....	177°,5
" nitrique.....	257°,8	" oxalique.....	175°,5
" oxalique.....	253°,9	" chlorhydrique...	175°,6
" acétique.....	250°,5	" acétique.....	173°,8

Considéré attentivement, ce tableau montre que les acides chlorique et perchlorique sont ceux qui, pour tous les alcaloïdes, élèvent le plus le p. r. s., tandis que, à une exception près, l'acide oxalique et l'acide acétique exercent l'influence la plus faible.

Chez les autres acides, on observe des différences suivant qu'ils sont unis à l'un ou à l'autre alcaloïde; c'est ainsi que l'acide nitrique, par rapport à la quinine, vient immédiatement après l'acide chlorique, tandis que pour la cinchonidine il n'occupe que le sixième rang, et pour la cinchonine le septième; c'est ainsi que l'acide sulfurique a une influence relativement plus grande sur le p. r. s. de la cinchonidine que sur celui de la quinine, etc.

On peut donc apercevoir, dans l'influence des acides sur le p. r. s. des alcaloïdes du quinquina, quelque chose de *général* et quelque chose de *particulier*. En réfléchissant aux résultats de mon travail, les recherches de M. Thomsen concernant la chaleur dégagée dans la combinaison des bases et des acides me sont involontairement venues à l'esprit, et il m'a semblé que l'influence des acides sur le p. r. s. des alcaloïdes du quinquina nous offrait une différence analogue à celle qui a été appelée différence en *avidité* par l'auteur que je viens de nommer.

En faisant réagir 1 molécule d'hydroxyde de sodium sur 1 molécule d'acide, M. Thomsen n'a pas toujours trouvé le même dégagement de chaleur, et si l'on dispose les acides d'après le nombre de calories qu'ils mettent en liberté lorsqu'ils se combinent avec une base dans la proportion susdite, on obtient une série dont le sommet est occupé par l'acide fluorhydrique, le bas par l'acide sulfhydrique et l'acide cyanhydrique; dans cette série, l'acide phosphorique est placé au-dessus de l'acide sulfurique. Compare-t-on, au contraire, les nombres de calories qui résultent de l'union de 1 molécule d'hydroxyde de sodium avec la quantité d'acide nécessaire pour la formation d'un sel normal, on obtient une autre série, mais où l'acide fluorhydrique se trouve de nouveau en tête. Mes expériences sur le p. r. s. confirment donc ce qui a été trouvé d'une autre manière, par M. Thomsen, au sujet de la différence en action chimique.

Si l'action des acides sur le p. r. s. des alcaloïdes pouvait être observée dégagée de tout élément modificateur, on y découvrirait peut-être une régularité positive, qui maintenant est masquée par des influences accessoires.

Personne ne sera surpris que j'aie essayé de rattacher les phénomènes observés par moi à d'autres phénomènes déjà connus, et même d'expliquer en partie les uns par les autres. Les recherches ultérieures décideront si ces explications sont ou non admissibles.

Les premières questions, que je souhaitais voir résolues, étaient celles-ci :

1°. *Quelle est la cause de ce que le maximum du p. r. s. n'est atteint, pour la plupart des acides inorganiques, que lorsqu'on a ajouté un peu plus d'acide qu'il n'en faut pour la formation d'un sel acide?* 2°. *pourquoi certains acides organiques doivent-ils être employés en très grand excès avant que le maximum ne soit atteint?*

Je crois avoir trouvé la réponse à ces deux questions, qui sont en intime connexion l'une avec l'autre, dans les phénomènes de décomposition que certains sels des alcaloïdes du quinquina, surtout les sels dits acides, offrent en présence de l'eau.

Des exemples de pareilles décompositions ont été fréquemment observés, en particulier dans les cas où l'un des produits de la décomposition, étant peu soluble dans le liquide où il avait pris naissance, pouvait s'en séparer.

C'est ainsi que M. Hesse mentionne la décomposition de l'acétate de cinchonine en solution aqueuse à la température de 30°—40° C.; de la cinchonine se dépose et le liquide devient acide.

L'acétate de quinine sec perd de l'acide acétique au bain-marie. Mais le même phénomène se produit aussi quelquefois pour les sels d'acides plus énergiques. L'expérience m'a appris que le sulfate acide de quinine éprouve une légère décomposition lorsqu'il est chauffé avec de l'eau. Suivant M. Hesse, le pertartrate de cinchonidine se décompose facilement sous l'influence de l'eau, en laissant déposer du tartrate neutre.

Même en opérant sur le sulfate de cinchonine *neutre*, j'ai vu que le sel, chauffé avec de l'eau, donnait d'abord une solution lim-

pide, qui ensuite se troublait peu à peu par la précipitation de la cinchonine; un échantillon du commerce consistait pour une part très notable en cinchonine, qui, lors de la préparation, s'était sans doute déposée conjointement avec les cristaux de sulfate.

Il me paraît donc probable que, lorsqu'on dissout dans l'eau des sels acides des alcaloïdes du quinquina, il y a en réalité, dès le premier instant, décomposition à un certain degré; à un degré plus faible avec les acides tels que l'acide chlorique, perchlorique, nitrique, sulfurique, etc., qui sont connus comme des acides *puissants*; dans une mesure beaucoup plus forte avec les acides organiques, tels que l'acide formique, acétique et oxalique. Pour l'œil de l'observateur cette décomposition passera en général inaperçue, parce que les sels neutres, auxquels elle donne naissance, sont la plupart solubles dans l'eau.

Si la présomption que je viens d'émettre est fondée, la dissolution de une molécule d'alcaloïde dans deux molécules d'un acide monobasique ou dans une molécule d'un acide bibasique, en présence d'un excès d'eau, ne donnera pas lieu à la transformation en sel acide de la quantité *totale* de l'alcaloïde, mais seulement à celle d'une partie. Lors donc qu'on détermine le p. r. s. d'un pareil liquide, le résultat est, à proprement parler, un composé de deux choses différentes, savoir, le p. r. s. d'une certaine quantité de sel *acide* et celui d'une certaine quantité de sel *neutre*. Or, un alcaloïde du quinquina ayant toujours à l'état de sel neutre un p. r. s. plus faible qu'à l'état de sel acide, on voit que, dans les conditions supposées, le maximum de p. r. s. ne sera pas atteint.

Si l'on augmente la dose d'acide, la décomposition sera entravée; pour une dose suffisante, elle sera complétement empêchée, et alors aussi le maximum du p. r. s. sera obtenu. La quantité nécessaire pour atteindre ce résultat dépend naturellement de la nature de l'acide; elle sera plus petite ou plus grande suivant que l'acide est doué d'une énergie chimique (avidité ?) plus forte ou plus faible. Il peut même arriver, dans certains cas, que le maximum s'observe réellement aussitôt qu'on a ajouté deux molécules d'un acide

monobasique; ainsi, par exemple, pour deux molécules d'acide chlorique et une molécule de cinchonine.

L'explication précédente admise, une troisième question se présente d'elle-même, savoir celle-ci: *Lorsque la décomposition est empêchée par l'addition d'une quantité suffisante d'acide, pourquoi, si l'on continue à ajouter de l'acide, le p. r. s. ne reste-t-il généralement pas constant, mais décroît-il successivement?*

A cette question on peut répondre de plus d'une manière.

Une première explication du fait observé peut se trouver dans la circonstance que les acides, introduits dans une dissolution, s'emparent d'une certaine quantité d'eau, en d'autres termes, agissent comme moyens de déshydratation; lorsqu'on ajoute plus d'acide, le sel de l'alcaloïde garde donc moins d'eau pour sa part, et se trouve ainsi dans le même état que s'il avait été dissous dans une quantité de liquide plus petite que précédemment. Or, dans la grande majorité des cas étudiés par moi, le p. r. s. devient plus *petit* lorsque le degré de concentration *augmente*, et par conséquent, à mesure que la proportion de l'acide déshydratant s'élève, le p. r. s. doit décroître graduellement.

Une autre explication repose sur le fait que le p. r. s. des alcaloïdes du quinquina n'est pas le même quand ils sont dissous dans des liquides différents. Si, en général, le p. r. s. des sels acides des alcaloïdes est moindre en cas de dissolution dans un acide qu'en cas de dissolution dans l'eau, on comprend que la disparition successive de l'eau et la prédominance croissante de l'acide dans la dissolution doivent nécessairement s'accompagner de la dépression progressive du p. r. s.

Selon toute probabilité, les deux circonstances qui viennent d'être indiquées concourent pour produire l'effet dont nous cherchons l'explication, et il est impossible, en ce moment, de déterminer la part qui revient à chacune d'elles. La preuve, me semble-t-il, que le pouvoir de déshydratation des acides n'est pas seul en jeu dans le phénomène, c'est que la diminution du p. r. s. s'observe aussi bien avec les acides chez qui ce pouvoir n'est pas très accusé (l'acide oxalique, par exemple), qu'avec ceux qui (comme

les acides chlorhydrique et sulfurique) interviennent énergiquement dans une foule de réactions par leur avidité pour l'eau. D'un autre côté, pour un acide tel que l'acide acétique, dont le pouvoir de déshydratation ne saurait être nié, il arrive que l'influence sur la diminution du p. r. s. ne se fait sentir qu'avec une extrême lenteur.

Quoi qu'il en soit, si l'existence des deux influences susdites est reconnue, on devra admettre aussi qu'elles agissent dès l'origine, c'est-à-dire, aussitôt que la proportion de 2 molécules d'acide monobasique ou 1 molécule d'acide bibasique sur 1 molécule de l'alcaloïde est dépassée. Nous arrivons ainsi finalement à la conclusion, que les maxima de p. r. s., tels que je les ai observés, n'ont pas, à vrai dire, une signification très nette, puisqu'ils dépendent de plusieurs influences agissant les unes de concert, les autres en sens opposé. Peut-être est-ce à cela qu'il faut attribuer la circonstance que l'ordre dans lequel les acides se suivent dans le tableau de la page 256 n'est pas le même pour les différents alcaloïdes du quinquina.

Nous sommes ici en présence d'un phénomène de nature très complexe, sur lequel la lumière ne se fera probablement que dans un avenir éloigné.

Avant de terminer ce chapitre, je crois encore devoir faire remarquer que le cas où le p. r. s. deviendrait de plus en plus grand à mesure qu'on ajoute de nouvelles quantités d'acide, n'a rien d'inconcevable. Quelques-unes des courbes que j'ai construites, notamment celles qui représentent l'influence exercée sur le p. r. s. par l'acide acétique et l'acide formique, appartiennent peut-être à cette catégorie. Je n'ai pu les poursuivre assez loin pour trancher la question.

VII.

Sur l'analyse quantitative, au moyen du polaristrobomètre, des mélanges de deux ou d'un plus grand nombre d'alcaloïdes du quinquina.

Dans l'introduction à ce Mémoire, j'ai déjà dit que mes recherches avaient été entreprises en partie pour découvrir une méthode d'analyse quantitative, à l'aide du polaristrobomètre, d'un mélange des alcaloïdes du quinquina.

Si l'on considère les résultats que nous avons obtenus concernant le p. r. s. de ces alcaloïdes en solution dans l'alcool et dans quelques acides, il ne semble nullement impossible qu'en s'appuyant sur ces résultats on puisse déterminer la composition d'un mélange de 2 et même de 3 de ces substances. En effet, les valeurs que l'expérience assigne au p. r. s. des alcaloïdes du quinquina diffèrent si notablement entre elles, que le problème est susceptible d'une solution suffisamment exacte, lorsque aucune influence perturbatrice ne s'y fait sentir.

Dans cette hypothèse, on n'a, pour analyser un mélange de 2 alcaloïdes, qu'une seule détermination à effectuer, savoir celle du p. r. s. du mélange dissous dans un liquide unique, tel que l'alcool ou l'acide sulfurique étendu (1¼ à 1½ molécule sur 1 molécule d'alcaloïde).

Pour l'analyse d'un mélange de 3 alcaloïdes, on aura deux déterminations à faire, celles du p. r. s. du mélange successivement dissous dans deux liquides différents, par exemple dans l'alcool et dans l'acide sulfurique (1¼ à 1½ molécule SO_4H_2 étendu pour 1 molécule d'alcaloïde) [1].

---

[1]) Quoiqu'il soit à peine nécessaire d'exposer ici le mode de calcul, je mentionnerai pourtant, afin de ne rien omettre, que pour un mélange de 2 alcaloïdes la quantité de chacun d'eux se laisse déterminer par la résolution d'une équation à une inconnue, et pour 3 alcaloïdes par la résolution de deux équations à deux inconnues.

Presque tous nos chiffres ont été obtenus avec des dissolutions de 1 molécule de l'alcaloïde (exprimée en milligrammes) dans 20 c.c. d'alcool, ou dans 20 c.c. d'eau contenant une quantité déterminée d'acide. Si nous voulons prendre ces chiffres pour base de notre calcul, la question s'élève naturellement de savoir quel devra être le degré de concentration du mélange, c'est-à-dire, combien il faudra en introduire dans 20 c.c. d'alcool ou d'acide étendu.

Cette question n'est pas susceptible d'une réponse précise. Avant l'expérience, en effet, on ne connaît pas la composition du mélange, et on n'est par conséquent guidé par rien dans le choix de la quantité à peser. Toutefois, pour des motifs qui seront

---

Exemple I. Quinidine et cinchonidine.

Trouvé le p. r. s. du mélange en solution alcoolique (α) = ↗ 65°,1 } à 17° C.
Le p. r. s. de la quinidine en solution alcoolique..... = ↗ 255°,8 }
" " " " cinchonidine en solution alcoolique .... = ↙ 109°,6 }

Quantité de quinine..... = x pCt.
" " cinchonidine... = $100-x$ pCt.

donc:

$$\frac{x}{100} \times 255{,}8 - \frac{100-x}{100} \times 109{,}6 = 100 \times 65{,}1.$$

Exemple II. Quinidine, cinchonidine et cinchonine.

Trouvé le p. r. s. du mélange dissous dans l'alcool absolu à 17° C. (α) = ↗ 117°,7
" " " " " " " SO_4H_2 étendu..... (α) = ↗ 128°,6
Le p. r. s. de la quinidine en solution alcoolique à 17° C..... = ↗ 255°,8
" " " " cinchonidine en solution alcoolique à 17° C... = ↖ 109°,6
" " " " cinchonine en solution alcoolique à 17° C..... = ↗ 223°,3
" " " " quinidine dissoute dans SO_4H_2 étendu (1½ m.) = ↙ 321°,9
" " " " cinchonidine dissoute dans SO_4H_2 étendu.... = ↖ 179°,8
" " " " cinchonine dissoute dans SO_4H_2 étendu..... = ↗ 258°,4

Quantité de quinidine..... = x pCt.
" " cinchonidine... = y "
" " cinchonine.... = $100-x-y$ pCt.

donc:

$$\frac{x}{100} \times 255{,}8 - \frac{y}{100} \times 109{,}6 + \frac{100-x-y}{100} \times 223{,}3 = 100 \times 117{,}7$$

et

$$\frac{x}{100} \times 321{,}9 - \frac{y}{100} \times 179{,}8 + \frac{100-x-y}{100} \times 258{,}4 = 100 \times 128{,}6.$$

indiqués plus loin, il est probable qu'on ne commettra pas une erreur très grande en prenant environ 316 milligrammes du mélange [1]), et les dissolvant dans 20 c.c. du liquide.

A cette manière d'opérer, deux objections sérieuses peuvent être faites:

1°. Il n'est pas prouvé que les alcaloïdes du quinquina, dissous ensemble dans l'alcool ou dans l'acide sulfurique, n'exercent pas d'influence l'un sur l'autre quant à leur p. r. s.

2°. Lorsqu'on prend 316 milligrammes du mélange, chacun des constituants ne forme qu'une partie de ce poids, et l'un d'eux peut même n'en former qu'une partie *très petite*, de sorte que, pour chacun des alcaloïdes, le liquide qu'on examine a un degré de concentration tout autre que celui auquel se rapporte la détermination des constantes qui servent de base au calcul.

Quant á la première objection, je puis seulement faire remarquer que les essais dont il sera question plus loin ont été entrepris uniquement pour m'assurer si la méthode, telle que je l'ai indiquée, se prêtait à une application utile; le résultat favorable, obtenu dans ces essais, porte à croire que l'influence des alcaloïdes sur le p. r. s. l'un de l'autre, si elle existe, n'est guère considérable.

Pour ce qui regarde la seconde objection, voici ce qu'il y a à répondre. Nous avons vu que le p. r. s. de *tous* les alcaloïdes du quinquina s'élève lorsque le degré de concentration diminue. Si tous offraient ce phénomène dans la même mesure, la source d'erreur, dont nous nous occupons, disparaîtrait entièrement ou en grande partie. Tel, il est vrai, n'est pas le cas, car l'influence du degré de concentration se fait beaucoup moins sentir pour la quinidine que pour la cinchonidine ou la quinine; mais, à en juger d'après les résultats de mes recherches, l'erreur à laquelle on est exposé ne peut pas avoir une très grande

1) C'est la moyenne des poids moléculaires 308 et 324, appartenant aux quatre alcaloïdes, deux à deux. Comme on le verra par nos chiffres, un excès de quelques milligrammes n'exerce pas d'influence sensible, pas plus pour la solution dans l'alcool que pour celle dans l'acide sulfurique.

importance. On doit remarquer, à ce propos, qu'à mesure que la quantité d'un élément diminue dans le mélange, et que par conséquent l'influenee de la dilution se fait sentir davantage, l'influence de l'alcaloïde comme tel, précisément à cause de sa quantité moindre, *s'affaiblit* également.

Quoi qu'il en soit, il était nécessaire de contrôler expérimentalement la valeur de la méthode, et c'est pourquoi j'ai fait, tant sur des mélanges de 2 que de 3 alcaloïdes du quinquina, quelques dosages, dont je donne ci-dessous les résultats. Les mélanges à examiner ont été formés de toutes pièces, en pesant exactement chacun des éléments. Dans les expériences avec 3 alcaloïdes, on avait besoin de deux portions séparées du mélange, l'une pour la dissolution dans l'alcool et l'autre pour la dissolution dans 1¼ molécule d'acide sulfurique; ces deux portions ont été obtenues en prenant de chaque élément deux poids parfaitements égaux, qu'on introduisait ensuite dans les matras de jauge.

Expérience I.

Mélange de quinine et de cinchonidine.

	Calculé.	Trouvé.
Quinine.	50,6 pCt.	48,1 pCt.
Cinchonidine . .	49,4 „	51,9 „

Expérience II.

Mélange de quinine et de quinidine.

	Calculé.	Trouvé.
Quinine.	47,6 pCt.	47,6 pCt.
Quinidine . . .	52,4 „	52,4 „

Expérience III.

Mélange de quinidine et de cinchonid.

	Calculé.	Trouvé.
Quinidine. . . .	51,8 pCt.	52,0 pCt.
Cinchonidine . .	48,2 „	48,0 „

Expérience IV.

Mélange de quinine et de cinchonine.

	Calculé.	Trouvé.
Quinine.	76,4 pCt.	76,3 pCt.
Cinchonine . . .	23,6 „	23,7 „

Expérience V.

Mélange de cinchonidine et de cinchonine.

	Calculé.	Trouvé.
Cinchonidine . .	74,9 pCt.	74,4 pCt.
Cinchonine . . .	26,1 „	25,6 „

Expérience VI.

Mélange de quinine, de quinidine et de cinchonidine.

	Calculé.	Trouvé.
Quinine.	32,9 pCt.	34,3 pCt.
Quinidine. . . .	32,5 „	32,5 „
Cinchonidine . .	34,6 „	33,2 „

Expérience VII.

Mélange de quinine, de quinidine et de cinchonine.

	Calculé.	Trouvé.
Quinine.	44,3 pCt.	44,0 pCt.
Quinidine. . . .	33,4 „	31,9 „
Cinchonine . . .	22,3 „	24,1 „

Expérience VIII.

Mélange de quinidine, de cinchonidine et de cinchonine.

	Calculé.	Trouvé.
Quinidine. . . .	46,1 pCt.	46,5 pCt.
Cinchonidine . .	36,0 „	36,6 „
Cinchonine . . .	17,9 „	16,9 „

Expérience IX.

Mélange de quinine, de cinchonidine et de cinchonine.

	Calculé.	Trouvé.
Quinine	34,5 pCt.	33,0 pCt.
Cinchonidine	34,5 „	34,8 „
Cinchonine	30,9 „	32,2 „

Les résultats de ces neuf expériences suffisent pour démontrer que la recherche du p. r. s. des mélanges d'alcaloïdes du quinquina n'est pas dénuée de valeur, et qu'elle est peut-être susceptible d'acquérir une véritable importance pour l'essai des écorces. Une circonstance qui sans doute causera beaucoup d'embarras, c'est la difficulté, après avoir extrait les alcaloïdes bruts, de les amener sans perte à l'état complétement incolore. Si déjà, dans cet état, une assez grande habitude est nécessaire pour

obtenir des résultats aussi satisfaisants que ceux rapportés ci-dessus, toute l'adresse du monde est insuffisante quand on a affaire à un produit organique légèrement *coloré*. Mais peut-être réussira-t-on à décolorer entièrement, sans perte, les alcaloïdes bruts du quinquina, et alors l'objection que je signale tombe d'elle même.

Sera-t-il possible, en déterminant le p. r. s. dans plus de deux dissolvants, d'exécuter l'analyse d'un mélange de plus de 3 alcaloïdes du quinquina? C'est ce que l'avenir devra nous apprendre. Je ne regarde mon travail que comme un premier pas sur ce terrain encore vierge, et je souhaite de tout mon cœur que ce sujet, auquel j'ai peut-être déjà consacré trop de temps, soit repris par d'autres.

Comme conclusion, et en me fondant sur les résultats de mes recherches, je crois devoir protester contre l'avis défavorable émis par M. Hesse (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, IV, p. 836, et *Ann. der Chem. u. Pharm*, CLXVI, p. 230) sur l'emploi du polariscope dans les essais quinologiques. Rien ne me paraît justifier cet avis.

SUR LA THÉORIE

DE

L'ORIGINE COSMIQUE DE L'AURORE POLAIRE,

PAR

H. J. H. GRONEMAN.

M. E. H. von Baumhauer revendique, dans la 1ère livraison de cette année des *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, la paternité d'une hypothèse qui s'est formée d'une manière indépendante dans mon esprit, par l'étude de certains phénomènes de la nature, par celle de nombreuses descriptions de phénomènes pareils, données par d'autres observateurs, et ensuite par la combinaison des faits ainsi recueillis, combinaison basée sur un raisonnement aussi logique qu'il m'était possible et sur des calculs partout où cela me semblait nécessaire [1]).

Pourtant M. von Baumhauer, „malgré son peu de goût pour les questions de priorité," veut absolument que je confonde cette hypothèse avec une autre, qui, il est vrai, offre avec elle une certaine ressemblance, mais une ressemblance n'allant guère plus loin que le point de départ ou d'introduction, que le commencement du commencement. On pourrait formuler ce point de départ commun dans les termes suivants. L'aurore polaire trouve son origine dans la matière cosmique, quelquefois magnétique, sous l'influence de la terre, considerée comme aimant, qu'elle rencontre dans son orbite.

Sous tous les points de vue possibles, une hypothèse ne consiste pas seulement dans ce point de départ, que l'on pourrait à peine appeler sa *base*, mais beaucoup plus essentiellement dans l'explication des phases et des différentes manifestations du phénomène qu'elle veut élucider; surtout quand on lui donne le nom de *théorie* (comme le fait M. von Baumhauer en tête du mémoire cité ci-dessus), nom qui exclut la signification originale du mot, celle d'une simple *thèse*. Une hypothèse scientifique n'acquiert de valeur,

---

1) M. von B. a cité les ouvrages où l'on peut trouver mes publications sur ce sujet; voyez page 91 de ce tome X des Archives.

de *raison-d'être*, que par la manière dont les propriétés du phénomène en sont déduites; nullement par sa simple énonciation. En physique, en astronomie, etc., le mot *hypothèse* est par suite devenu presque synonyme des mots *explication* et *théorie*, et c'est pourquoi il s'agit ici de la question de savoir: *à quel degré l'explication que j'ai donnée de l'aurore polaire est identique avec celle de M. von Baumhauer.*

Même dans le cas de cette identité, il serait possible que par hazard la même idée se fût présentée chez deux personnes différentes et qu'ainsi l'invention eût eu lieu deux fois. Mais je prouverai qu'il n'y a pas ici d'identité. S'il pouvait y avoir quelque intérêt à donner l'historique de ma théorie, on verrait qu'en réalité j'y suis arrivé par la considération d'un point bien différent de celui que suppose probablement M. von Baumhauer; quoique ensuite, pour l'exposition de cette théorie dans un recueil périodique, j'aie choisi un autre point comme entrée en matière, — et justement ce point là est *le seul* qui soit commun aux deux explications. La véritable base de mon explication était l'arrangement de ce qui est lumineux dans les aurores polaires, arrangement parallèle à l'aiguille d'inclinaison ou à la force résultante du magnétisme terrestre, et qui se retrouve avec ce caractère sur toute l'étendue de la surface de notre globe.

La preuve que dans l'explication de M. von Baumhauer ce point cardinal est tout à fait oublié, résulte des lignes suivantes, extraites de la communication *la plus récente* où ce savant ait développé son hypothèse, savoir: une lettre à M. Sainte Claire Deville (*Comptes Rendus* 1872, p. 683), que je vis pour la première fois en Décembre 1873, comme je l'ai déjà fait remarquer dans les *Astr. Nachrichten*, No. 2010—2012, p. 304. Les mots, que je vais citer, sont passés sous silence par l'auteur dans la communication (1ère livraison de ces *Archives*) à laquelle je réponds. M. von Baumhauer dit dans sa lettre:

„Jai encore été raffermi dans mes idées anciennes par la contemplation des belles aurores boréales dont nous avons eu le spectacle, ces deux dernières années. En effet, le point du ciel d'où partent les rayons lumineux ou vers lequel ils convergent, si l'on regarde l'aurore comme émanant de la terre, est ordinaire-

ment un nuage lumineux de forme arrondie, et les rayons qui s'en détachent se dirigent, au moins chez nous, vers le nord, le nord-ouest et le nord-est [1]). *L'impression que j'en ai reçue se conciliait parfaitement avec l'idée qu'un grand amas de fines particules ou peut être un nuage gazeux cosmique venait heurter avec une grande vitesse... l'enveloppe élastique de notre globe, savoir l'atmosphère, et que là, arrêté brusquement (?) il rejaillissait latéralement, s'étendait sur cette sphère élastique, et finalement, sous l'influence exercée par les pôles de l'aimant terrestre, se dirigeait en majeure partie sous forme de rayons vers le pôle boréal.*"

Ainsi, pour M. von Baumhauer, les rayons de l'aurore sont horizontaux et *s'étendent sur la surface de l'atmosphère*, contrairement à la vérité mentionnée ci-dessus et généralement reconnue depuis longtemps.

D'ailleurs le „*rejaillissement*", que M. von Baumhauer accepte comme fait général, est opposé à ce que nous enseignent la physique et la mécanique. Il ne pourrait arriver que pour certaines particules, formées extra-ordinairement, dans des circonstances extra-ordinaires. Les particules cosmiques doivent nécessairement obéir aux mêmes lois que les étoiles filantes. Elles ne rebondissent pas contre la surface atmosphérique, parce que l'air de cette atmosphère n'est pas renfermé, comme dans l'expérience connue du *briquet à air*, et parce que la force vive de la particule est *lentement* épuisée par la résistance atmosphérique.

La deuxième *impossibilité* que l'hypothèse de M. von Baumhauer invoque explicitement, même dans son exposé le plus récent, c'est *l'attraction des pôles de l'aimant terrestre*, par laquelle les rayons se dirigeraient *vers* les pôles. En effet M. von Baumhauer dit (1ère livr. de ces *Archives* p. 93): „Evidemment (?) les particules sont attirées par les pôles de cet aimant" (la terre), et plus loin: „Cette matière.... pourra prendre part à la formation de l'aurore boréale, *si elle entre dans la sphère d'attraction des pôles magnétiques*" .....

Cette explication est en contradiction avec la loi connue: *que la force magnétique de la terre ne peut être regardée autrement que*

[1]) Au contraire, chez nous on voit souvent partir de ce nuage des rayons vers le côté méridional de l'horizon. H. J. H. G.

comme force directrice, et non comme force simplement attractive, deux aimants ne s'attirant ou ne se repoussant qu'à une *distance très petite* l'un de l'autre. S'il y avait lieu de parler de *sphères d'attraction* des pôles magnétiques de la terre, les rayons de ces sphères seraient relativement d'une petitesse si extrême, qu'il est totalement impraticable de les faire intervenir dans une explication bien fondée de l'aurore polaire.

Le seul argument véritable, mais relativement peu concluant, que nous offre M. von Baumhauer à l'appui de son explication, c'est la présence du fer et du nickel dans l'atmosphère. J'appelle cet argument relativement peu concluant, parce que les matières en question pourraient être le résidu de bolides, d'aérolithes, d'étoiles filantes, etc. Aussi leur présence n'a-t-elle été citée par moi, dans les *Astron. Nachrichten*, que parmi les *phénomènes qui s'accordent avec l'hypothèse.*

Malheureusement, les points où j'ai cru devoir relever de véritables erreurs scientifiques, forment le contenu essentiel de l'explication de M. von Baumhauer. D'ailleurs, il néglige de rendre compte des parties suivantes du phénomène: le segment obscur, les arcs perpendiculaires au méridien magnétique, la rareté de ces apparitions à l'équateur terrestre, les variations diurne et annuelle, la période de onze ans.

Ceux qui liront le développement de ma théorie dans les *Astron. Nachrichten* y trouveront l'explication de tous ces faits importants, comme aussi de ceux que M. von Baumhauer interprète d'une manière entièrement fausse et inadmissible. Après cette lecture, j'estime qu'on ne trouvera plus „assez étrange", comme le croit M. von Baumhauer (pag. 94), que j'aie pu dire (pag. 304 des *Astron. Nachr.*): „*Examinées attentivement, les deux hypothèses ne montrent qu'une analogie très superficielle.*"

A vrai dire, ce n'est qu'à regret que je me suis vu obligé, par la revendication de M. von Baumhauer, de signaler les points faibles de son explication. Néanmoins, ces points faibles ont été, sans aucun doute, la cause que son hypothèse *tomba dans l'oubli.* Quand une hypothèse, dans la signification primitive du mot, est si mal défendue, *elle n'a point de force vitale* et doit succomber sans remède. Lorsque, après cela, le point de départ *de l'ex-*

plication (l'hypothèse proprement dite) vient à être *retrouvé* d'une façon indépendante et défendu plus heureusement par un autre, celui-ci peut, de plein droit, la nommer *la sienne.*

A ce propos, je prends la liberté de traduire ici quelques mots qu'un des plus célèbres astronomes allemands voulut bien m'écrire, après que ma théorie (et cette expression est sans doute inattaquable aux yeux de M. von Baumhauer) eut paru dans les *Astr. Nachr.*:

„C'est avec .... intérêt que j'ai lu, dans les *Astron. Nachr.*, No. 2010—2012, votre mémoire sur l'aurore polaire; si je passe certains points sans importance, il me paraît qu'elle a jeté quelques rayons de lumière dans ces régions *jusqu'à présent* si obscures .... *car les conceptions précédentes, qui tâchaient d'expliquer l'aurore boréale par la matière cosmique ferrugineuse, manquaient de développements suffisants et sont .... bientôt tombées dans l'oubli.*"

En récapitulant, je crois avoir établi:

1°. Que l'idée commune à l'hypothèse de M. von Baumhauer et à la mienne n'est qu'un point de départ, ayant besoin d'être justifié par l'explication des propriétés du phénomène à élucider, se soutenant ou tombant avec elle.

2°. Que, chez M. von Baumhauer, cette explication manque pour la plus grande partie, et est, pour le reste, en contradiction avec la physique et la mécanique, et par conséquent fausse.

3°. Que, dans mon exposé de ces phénomènes, l'explication est développée d'une manière nouvelle et indépendante.

4°. Que cela me donne le droit de nommer ce développement, y compris le point de départ, déjà tombé dans l'oubli quand je le trouvai de mon côté: *mon hypothèse* ou *ma théorie* de l'aurore polaire.

5°. Que c'est seulement *forcé* par une revendication, que je me suis décidé à formuler des critiques dont je m'étais abstenu précédemment, à cause du profond sentiment d'estime que j'éprouvais pour un des plus savants chimistes de notre pays.

En finissant j'ai l'honneur de présenter mes remerciments sincères à M. von Baumhauer pour la libéralité de ne trouver aucune raison de refuser une place à ma défense dans ces Archives.

GRONINGUE, 24 Avril 1875.

Note en réponse a l'article précédent.

L'impartialité fait un devoir à la Rédaction d'accueillir l'article précédent, qui lui a été adressé par M. Groneman. En réponse à cette réclamation, qui eût peut-être gagné à être présentée avec un peu plus de mesure, je me contenterai pour le moment de faire remarquer :

1°. Que M. Groneman ne conteste pas que l'idée d'attribuer les phénomènes de l'aurore polaire à des poussières ferrugineuses d'origine cosmique, idée qui forme le fondement nécessaire et indispensable de sa théorie, à été émise par moi longtemps avant qu'il se fût lui-même occupé de ce sujet; il se borne à assurer qu'il y est arrivé de son côté, d'une façon indépendante.

2°. Que, en ma qualité de chimiste, j'ai toujours insisté spécialement et presque exclusivement sur la partie chimique de la question, sur l'argument qui résulterait, en faveur de mon hypothèse, de la présence de fines matières ferrugineuses et nickelifères à la surface du sol, au voisinage des pôles terrestres.

3°. Que, tout en fixant l'attention sur la production possible, par les poussières ferrugineuses météoriques, d'apparences lumineuses semblables à celles de l'aurore boréale, j'ai dû naturellement laisser aux physiciens de profession le développement ultérieur de ce côté de la question.

4°. Que, quoi qu'en dise M. Groneman, l'action directrice, exercée par l'aimant terrestre sur les particules météoriques, devra bien toujours être regardée comme une preuve que l'aimant attire ces particules à une distance quelconque.

5°. Que, pour toute hypothèse impliquant la condensation en lignes ou en nappes des particules susceptibles d'induction, c'est une condition de rigueur qu'une première particule vienne prendre place à la surface ou aux pôles de l'aimant, cette particule formant alors comme un point fixe, auquel s'enchaînent successivement toutes les autres particules qui constituent la courbe considérée.

E. H. v. B.

MATÉRIAUX POUR LA CONNAISSANCE

DES

ACIDES CYANACÉTIQUE ET MALONIQUE,

PAR

J. H. VAN 'T HOFF.

Sous le titre qu'on vient de lire, j'ai publié récemment, en hollandais, un travail dont je me propose de faire connaître ici les parties essentielles.

Après avoir insisté, dans ce Mémoire, sur le haut intérêt que présente l'acide malonique, comme clef de la synthèse de l'acide urique et de ses dérivés, j'ai montré que la seule voie qui nous soit ouverte pour obtenir cet acide sur une échelle un peu large, est provisoirement, et restera peut-être longtemps encore, la synthèse.

Pour avoir une idée générale des divers modes de préparation auxquels cette voie pourrait conduire, j'ai passé d'abord en revue les différentes méthodes employées pour la synthèse des acides monobasiques; ensuite j'ai examiné comment ces méthodes peuvent s'approprier à la production d'acides bibasiques, et enfin j'ai appliqué les notions ainsi acquises au cas particulier de l'*acide malonique*.

De ces considérations il est résulté qu'on dispose, pour la préparation de l'acide malonique, de procédés assez nombreux, parmi lesquels celui qui se fonde sur l'emploi de l'acide chloracétique m'a paru, à priori, le plus convenable.

Si l'on réfléchit toutefois que cette méthode est connue depuis longtemps, et que néanmoins l'acide malonique, tout important qu'il soit, n'a donné lieu qu'à fort peu de travaux, on restera convaincu que sa préparation a dû offrir de grandes difficultés aux chimistes, comme l'attestent d'ailleurs ouvertement M. Franchimont [1]) et M. Osterland [2]).

Je me suis donc proposé, en premier lieu, de rendre cette préparation plus facile, et pour cela d'examiner ses deux phases successives, la formation de l'acide cyanacétique et la transformation de celui-ci en acide malonique; en second lieu, d'étendre un peu la connaissance que nous avons de ces deux acides si intéressants et pourtant encore si peu étudiés. Toutefois, comme il me reste encore différentes réactions à essayer avec ces acides, on me permettra de ne pas faire connaître provisoirement, dans tous ses détails, le mode de préparation que j'ai suivi.

I.

Préparation, propriétés et dérivés de l'acide cyanacétique.

Avant de communiquer le résultat de mes recherches concernant cet acide, je donnerai un aperçu de ce que les travaux antérieurs avaient appris à ce sujet.

M. Hübner [3]) a obtenu le bromure de cyanacétyle au moyen du cyanure d'argent et du bromure de bromacétyle, dissous dans le chloroforme; mais, comme il s'est borné à faire l'analyse du composé, sans étudier spécialement ses propriétés, il est impossible de dire s'il a eu affaire à un dérivé de l'acide cyanacétique proprement dit:

$$N \vdots C.CH_2.CO_2H,$$

ou bien à l'isomère:

$$C : N.CH_2.CO_2H,$$

ce qui, vu l'emploi du cyanure d'argent, n'est pas impossible.

1) *Berl. Ber.*, VII, p. 217. 2) *Berl. Ber.*, VII, p. 1286.
3) *Ann. Ch. Pharm.*, CXXXI, p. 66.

M. Kolbe [1]), par la réaction de l'éther chloracétique et du cyanure de potassium en solution aqueuse, a donné naissance a l'acide cyanacétique lui-même; le liquide obtenu, traité par l'acide sulfurique, puis agité avec de l'éther, laissa déposer après évaporation un acide cristallin, qui toutefois ne fut pas analysé, et dont les propriétés, sauf la transformation en acide malonique, ne firent pas l'objet d'un examen particulier.

M. Hugo Muller [2]), opérant sur les deux mêmes matières que M. Kolbe, mais les faisant réagir en présence de l'alcool, a obtenu l'éther cyanacétique, qu'il a séparé par la distillation, mais dont il n'a déterminé ni les propriétés ni la composition.

Si l'on compare théoriquement ces deux modes de préparation, on arrive à la conclusion suivante:

Dans la méthode de M. Kolbe, on a en présence l'un de l'autre le cyanure de potassium, l'eau et l'éther chloracétique; il se produira donc d'abord les deux réactions que voici:

$$KCN + CH_2Cl.CO_2C_2H_5 = KCl + CH_2(CN).CO_2C_2H_5$$

et

$$H_2O + CH_2Cl.CO_2C_2H_5 = CH_2Cl.CO_2H + C_2H_5.OH;$$

puis, dans une phase suivante, l'éther cyanacétique sera décomposé par l'eau, et les deux acides mis en liberté, savoir, l'acide chloracétique et l'acide cyanacétique, agiront sur le cyanure de potassium en donnant lieu à la formation des sels potassiques et à celle de l'acide cyanhydrique.

Si l'on prend maintenant en considération que M. Hugo Muller [3]) a trouvé que le chloracétate de potasse ne se prête pas à une décomposition ultérieure avec le cyanure de potassium, on voit que la méthode de M. Kolbe présente deux désavantages:

1°. Une certaine quantité d'acide chloracétique se soustrait à la réaction, sous forme de sel potassique.

2°. Il faut une quantité de cyanure de potassium double de celle qui est nécessaire pour la transformation en acide cyanacétique.

---

1) *Ann. Ch. Pharm.*, CXXXI, p. 248.

2) *Ann. Ch. Pharm.*, CXXX, p. 250.

3) *Loc. cit.*

La méthode de M. Muller est en grande partie exempte de ces deux inconvénients, dus à la présence de l'eau; mais la séparation de l'acide cyanacétique à l'état d'éther n'en a pas moins de graves défauts, tant à cause de la décomposition par une petite quantité d'eau, dont la présence est très difficile à éviter, qu'à raison du point d'ébullition élevé de l'éther cyanacétique.

Afin d'échapper à l'un et à l'autre inconvénient, j'ai suivi la méthode de M. Muller pour préparer la matière, et celle de M. Kolbe pour l'isoler; c'est-à-dire, que j'ai retiré l'acide cyanacétique du produit de la réaction en saponifiant d'abord par la potasse l'éther qui s'était formé, ajoutant ensuite de l'acide sulfurique, puis, après séparation des sels, agitant avec de l'éther.

Après nombre d'expériences comparatives, j'ai trouvé que cette méthode est la meilleure; elle donne, effectivement, presque la quantité théorique d'acide cyanacétique.

Pour ce qui regarde maintenant les propriétés connues de cet acide, elles se réduisent à ce qui suit :

M. Meves [1]) en a préparé quelques sels. Les produits de la réduction par l'hydrogène à l'état naissant ont fait l'objet d'un débat entre M. Buff [2]) et M. Wheeler [3]), sans que jusqu'ici la question soit tranchée. Suivant l'un de ces savants, la réduction devrait donner naissance à de la sarcosine; suivant l'autre, elle devrait produire de l'acide β amidopropionique. Cette différence d'opinion tient à la possibilité de concevoir deux isomères ayant la composition centésimale de l'acide cyanacétique, savoir:

$$C : N.\ CH_2.\ CO_2H \text{ et}$$
$$N : C.\ CH_2.\ CO_2H.$$

En présence de l'hydrogène, le premier de ces corps pourrait en effet se comporter d'après l'équation:

$$C : N.\ CH_2.\ CO_2H + 2\ H_2 = (H_3C)\ CH_2.\ CO_2H,$$

c'est-à-dire, former de la sarcosine; tandis que le second, en vertu de la réaction de Mendius:

---

1) *Ann. Ch. Pharm.*, CXLIII, p. 201.

2) *Zeitschr. f. Ch.* 1867, p. 26.

3) *Zeitschr. f. Ch.*, 1867, p. 69.

$$R.C \vdots N + 2H_2 = R.CH_2.NH_2,$$

ou, dans notre cas particulier:

$$CO_2H.CH_2.C \vdots N + 2H_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.NH_2,$$

pourrait donner de l'acide β amidopropionique.

La transformation de l'acide cyanacétique en acide malonique parle en faveur de la seconde des deux constitutions indiquées, et effectivement MM. Buff et Kemper ont obtenu de l'acide bêta-amidopropionique. M. Meves, de son côté, conclut seulement à la formation des acides acétique et formique, conformément à l'équation.

$$C_3H_3O_2N + 2H_2O + H_2 = NH_3 + C_2H_4O_2 + CO_2H_2.$$

A cause de la faiblesse relative du lien qui unit entre eux les atomes de carbone de l'acide cyanacétique, faiblesse qui sera mise en pleine évidence plus loin, il est assez probable que, concurremment avec la réaction de M. Mendius, il s'en produit une autre, représentée par

$$N \vdots C.CH_2.CO_2H + H_2 = N \vdots CH + CH_3.CO_2H;$$

il se formerait donc de l'acide cyanhydrique, qui pourrait conduire à l'acide formique observé par M. Meves.

A ce qui précède, j'ajouterai un seul résultat d'expérience personnelle. L'action du cyanure de potassium pur sur l'éther monochloracétique dissous dans l'alcool est vive, nette et terminée en peu de temps; l'éther cyanacétique ainsi obtenu étant saponifié par la potasse, et la masse traitée par l'acide sulfurique, l'éther en isole un acide, qui, après évaporation, se présente sous la forme d'une masse cristalline, légèrement colorée. Un dosage de l'azote a donné un résultat très rapproché de celui qu'indique la formule de l'acide cyanacétique:

Poids de la matière : 0,154 gr.; volume de l'azote : 21 c.c.; température : 17°,5 C.; hauteur du baromètre 773,2 mm.; d'où l'on déduit pour la proportion d'azote le nombre 15,9 %, tandis que la formule:

$$(CN).CH_2.CO_2H$$

en exige 16,4 %.

---

1. Action de la chaleur sur l'acide cyanacétique.

L'acide cristallin, mentionné ci-dessus, fond à environ 55°. Chauffé à une température plus élevée, dans un bain d'huile, il éprouve vers 165° une décomposition, dont les produits principaux sont l'acide carbonique, reconnu au moyen de l'eau de baryte, et un liquide qui passe à la distillation. Par le fractionnement, j'ai séparé de celui-ci la partie qui bouillait entre 70° et 90°; elle présentait les caractères de l'acétonitrile, bien que, pour cette substance, la proportion d'azote fût un peu faible:

Poids de la matière : 0,1301 gr.; volume de l'azote : 33,5 c.c.; température : 13°,5 C.; hauteur du baromètre : 762 mm.;

d'où l'on déduit pour l'azote le nombre 32,87 %, tandis que la formule :

$$CN.\ CH_3$$

en exige 36,38 %.

La circonstance, toutefois, que ce liquide donne de l'acide acétique et de l'ammoniaque quand on le chauffe avec la potasse, ne laisse aucun doute sur sa nature. La formation de l'acide acétique, dans ces conditions, a été contrôlée par l'analyse du sel argentique :

Poids du sel argentique : 0,1256 gr.; poids de l'argent : 0,0809 gr.

ce qui correspond à 64,41 % d'argent, tandis que la formule:

$$CH_3.\ CO_2\ Ag$$

en exige 64,45 %.

De ces données, j'ai tiré la conclusion que l'acide cyanacétique, à la température indiquée, se décompose en majeure partie suivant l'équation:

$$(CN)\ CH_2.\ CO_2H = CO_2 + CH_3\ (CN);$$

il se comporte donc tout à fait comme l'acide malonique ou ses homologues, lesquels se dédoublent aussi en donnant de l'acide acétique ou ses homologues, par exemple:

$$(CO_2H)\ CH_2.\ CO_2H = CO_2 + CH_3\ (CO_2H)$$ [1])

---

1) *Ann.*, *Ch. Pharm.*, CVII, p. 251.

2. Action du brome sur l'acide cyanacétique.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse d'acide cyanacétique, et qu'on chauffe, il s'opère bientôt une réaction, qui donne lieu à un dégagement d'acide carbonique et d'acide bromhydrique; dans le liquide se déposent, après le refroidissement, des cristaux de bromure d'ammonium, et en même temps se rassemble sur le fond du vase une huile pesante, qu'on reconnaît facilement pour du bromoforme, par exemple, à la propriété de fournir avec la potasse un abondant dégagement d'oxyde de carbone. La réaction se laisse donc représenter en partie par l'équation :

$$(CN)\,CH_2 . CO_2H + 2\,H_2O + 3\,Br_2 =$$
$$CHBr_3 + 2\,CO_2 + Br\,NH_4 + 2\,Br\,H.$$

Pour apprendre, toutefois, à connaître avec plus de précision les différentes phases que cette réaction parcourt, le bromoforme fut chassé du liquide obtenu, en le distillant par la vapeur d'eau, puis le résidu fut agité avec de l'éther. La solution éthérée laissa, après que l'agent dissolvant eut été vaporisé, un liquide fortement acide, qui, traité par une petite quantité d'eau, donna lieu au dépôt d'un corps cristallin.

La nouvelle combinaison fondait à 142° et avait une odeur piquante désagréable. Le dosage de l'azote donna:

Poids de la matière : 0,2996 gr.; volume de l'azote : 18 c.c.; température : 10°,5 C.; hauteur barométrique 766,2 mm.; d'où l'on déduit pour la proportion d'azote : 7,23 %.

Comme ce chiffre concordait avec la proportion (7,03 %) exigée par le *bibromacétonitrile*, corps inconnu jusqu'ici, mais dont la formation n'était à priori pas improbable, je dosai aussi le brome:

Poids de la matière : 0,1335 gr.; poids du bromure d'argent, y compris la cendre du filtre : 0,2553 gr.; poids de la cendre du filtre : 0,0043 gr.;

ce qui donne pour la proportion de brome : 80,36 %, tandis que la formule:

$$CN.\ CBr_2H$$

en exige 80,40 %.

La réaction s'opère donc au moins en deux phases, dont la première est exprimée par l'équation:

$$(CN)\,CH_2.\,CO_2H + 2\,Br_2 = (CN)\,CBr_2H + CO_2 + 2\,BrH.$$

Les exemples d'une action analogue du brome ne manquent pas dans la chimie organique; on peut citer l'action du brome sur l'acide succinique, étudiée dernièrement par M. Bourgoin [1]) et représentée par:

$$(CO_2H)\,CH_2.\,CH_2\,(CO_2H) + 4\,Br_2 = CBr_2H.\,CBr_2H + 2\,CO_2 + 4\,BrH;$$

tout comme dans l'acide cyanacétique, le groupe $CH_2.\,CO_2\,H$ est ici attaqué par le brome suivant l'équation:

$$CH_2.\,CO_2H + 2\,Br_2 = CBr_2H + CO_2 + 2\,BrH.$$

Pour approfondir encore davantage la réaction, j'ai tâché d'obtenir l'acide bibromocyanacétique, qui selon toute apparence précède la formation du bibromacétonitrile, comme l'indique l'équation:

$$(CN)\,CH_2.\,CO_2H + 2\,Br_2 = (CN)\,CBr_2.\,CO_2H + 2\,BrH,$$

l'acide bibromocyanacétique étant ensuite décomposé d'une manière analogue à l'acide cyanacétique:

$$(CN)\,CBr_2.\,CO_2H = CO_2 + (CN)\,CBr_2H.$$

J'ai donc fait agir la quantité nécessaire de brome sur l'acide cyanacétique dissous dans l'éther, et, la réaction terminée, j'ai séparé l'éther en distillant avec précaution. J'ai obtenu ainsi un liquide acide, qui déjà à 60° abandonnait avec effervescence de l'acide carbonique, en laissant du bibromacétonitrile, corps parfaitement caractérisé; sans nul doute, j'avais donc eu affaire à l'*acide bibromocyanacétique* cherché. La facilité avec laquelle cette combinaison se défait n'a rien de surprenant, si l'on réfléchit que l'acide cyanacétique lui-même se décompose à 165°, et qu'en général l'introduction des halogènes affaiblit les liens des groupes carbonés, comme le montrent, par exemple, l'aldéhyde comparée au bromal, et l'acide acétique comparé à l'acide tribromacétique.

Je rappellerai une observation qui me paraît devoir être rap-

[1]) *Bull. de la Soc. Ch.*, 1874, p. 404.

prochée de celle dont nous nous occupons. M. Petrieff [1]), en faisant agir le brome sur l'acide malonique, a vu se dégager un *gaz incolore*, peut-être l'acide carbonique; son acide bibromomalique était mêlé d'un *acide visqueux*, peut-être l'acide bibromacétique; enfin, il a vu se séparer un *liquide lourd*, indubitablement le bromoforme. Selon toute probabilité, M. Petrieff et moi avons donc observé des réactions entièrement analogues:

Acide maloniqne.

a. $(CO_2H)\,CH_2.\,CO_2H + 2Br_2 = (CO_2H)CBr_2.\,CO_2H + 2BrH$

b. $(CO_2H)\,CBr_2.\,CO_2H = CO_2 + (CO_2H)\,CBr_2\,H$

Acide cyanacétique.

a. $(CN).\,CH_2.\,CO_2H + 2Br_2 = (CN)\,CBr_2.\,CO_2H + 2BrH$

b. $(CN)\,CBr_2.\,CO_2H = CO + (CN)\,CBr_2H.$

Si l'on ajoute que du bromoforme prend également naissance quand le brome réagit sur l'acide malonique [2]), et que dans cette réaction on a tout lieu de croire qu'il commence par se former de l'acide malonique:

$$CO_2H.\,CH\,(OH)\,CH_2.\,CO_2H + 2Br_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HBr + CO_2H.\,CH_2.\,CO_2H,$$

on a un second argument en faveur de la présomption que le *liquide lourd* de M. Petrieff était du bromoforme.

En ce qui concerne la seconde phase de notre réaction, à savoir, la transformation du bibromacétonitrile en bromoforme, on doit remarquer qu'elle se passe en présence de l'eau et de l'acide bromhydrique, ce qui rend très vraisemblable qu'elle débute ainsi:

$$CBr_2H.\,CN + 2H_2O + BrH = BrNH_4 + CBr_2H.\,CO_2H;$$

une nouvelle molécule de brome convertit alors l'acide bibromacétique en acide tribromacétique:

$$CBr_2H.\,CO_2H + Br_2 = CBr_3.\,CO_2H + BrH,$$

lequel acide tribromacétique se dédouble aisément suivant l'équation:

$$CBr_3.\,CO_2H = CO_2 + CBr_3H.$$

1) *Berl. Ber.*, VII, 400.

2) Kekulé, *Lehrbuch*, II, p. 176.

Comme réaction offrant une marche tout à fait analogue, je citerai celle du brome sur le propionitrile, qui a fourni à M. Engler [1]), outre le bromure d'ammonium, une combinaison oléagineuse, non étudiée, mais très-probablement $CHBr_2 . CH_3$, suivant l'équation :

$$CN.CH_2(CH_3) + 2H_2O + 2Br_2 =$$
$$CO_2 + BrNH_4 + CBr_2H(CH_3) + BrH,$$

où l'on n'a qu'à remplacer (CH_3) par H pour que la réaction devienne entièrement applicable à notre cas :

$$CN.CH_3 + 2H_2O + 3Br_2 = CO_2 + BrNH_4 + CBr_3H + 2BrH.$$

Encore une remarque pour finir ; si dans l'acide cyanacétique on indique par (1) et (2) les deux liens entre les atomes de carbone :

$$NC - (1) - \begin{matrix} H \\ C \\ H \end{matrix} - (2) - CO_2H,$$

on voit que le brome rompt d'abord (2) et ensuite (1), pour donner d'abord du bibromacétonitrile, puis du bromoforme.

---

3. Ether éthylo-cyanacétique.

Cette combinaison, bien que M. Hugo Muller l'ait eue en mains, n'a encore fait l'objet d'aucune recherche spéciale.

Je l'ai obtenue en saturant par l'acide chlorhydrique sec l'acide cyanacétique dissous dans l'alcool. Déjà pendant qu'on opère, il ne tarde pas à se déposer du chlorure ammonique et à se former de l'éther malonique, immédiatement reconnaissable à son odeur ; il faut donc, après la saturation par l'acide chlorhydrique, se hâter de verser la masse dans l'eau, séparer l'éther précipité, et agiter le reste avec de l'éther, après qu'il a été préalablement neutralisé, par exemple au moyen du carbonate de soude. Après évaporation et dessiccation sur le chlorure de calcium, le liquide distille en majeure partie entre 205° et 209° ; ce produit a la compositon de l'éther cyanacétique :

---

1) *Ann. Ch. Pharm.*, CXXXIII, p. 137.

Poids de la matière : 0,3446 gr. ; volume de l'azote : 33,5 c.c.; température : 12°,5 C.; hauteur barométrique : 762,7 mm.; d'où l'on tire pour la proportion d'azote : 11,83 %, tandis que la formule

$$CN.\ CH_2.\ CO_2C_2H_5$$

en exige 12,38 %.

---

4. Cyanacétamide.

L'éther ci-dessus obtenu se dissout très-facilement dans l'ammoniaque aqueuse, et cette solution étant évaporée, il reste une masse solide, qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 105°. Ce corps est indubitablement la combinaison cherchée, la cyanacétamide; le dosage de l'azote suffit à le prouver:

Poids de la matière : 0,2268 gr.; volume de l'azote : 66 c.c.; température : 14° C.; hauteur barométrique : 756,2 mm.; d'où l'on tire pour la proportion d'azote: 33,94 %, tandis que la formule

$$CN.\ CH_2.\ CO\,NH_2$$

en demande 33,33 %.

La combinaison est en partie volatile sans décomposition.

Un essai fut fait pour la transformer, au moyen de l'acide phosphorique anhydre, en méthylène-dicyanide:

$$CN.\ CH_2.\ CO\,NH_2 = H_2O + CN.\ CH_2.\ CN;$$

mais cet essai ne réussit pas: la masse se carbonisa, en dégageant des torrents de gaz.

Le résultat fut également négatif pour une autre tentative, destinée à obtenir le chlorure de cyanacétyle par la réaction du pentachlorure de phosphore et de l'acide cyanacétique, suivant l'équation :

$$CN.\ CH_2.\ CO_2H + PCl_5 = POCl_3 + CN.\ CH_2\ COCl;$$

la réaction marcha régulièrement, mais, après distillation de l'oxychlorure de phosphore, la masse se colora, devint solide et ne se laissa plus manier convenablement.

II.

Préparation, propriétés et dérivés de l'acide malonique.

Je commencerai de nouveau par donner un aperçu succinct des faits déjà connus.

Découvert par M. Dessaignes, en soumettant l'acide malique à une oxydation ménagée, l'acide malonique a seulement été étudié un peu mieux après que MM. Kolbe et Muller eurent fait connaître la manière de l'obtenir au moyen de l'acide chloracétique.

M. Finkelstein [1]) a préparé quelques sels de cet acide, ainsi que son éther vinique.

M. Petrieff [2]) a réalisé l'acide bibromomalonique et l'acide bioxymalonique, tandis que M. Orterland [3]) a obtenu, tout récemment, l'éther méthylique, la malonamide et le malonaminate d'ammoniaque.

A ces faits connus, voici ce que mes recherches me permettent d'ajouter.

Après avoir réussi à régulariser la préparation de l'acide cyanacétique, je m'occupai de la transformation de cet acide en acide malonique. Je reconnus bientôt que, moyennant certaines précautions, l'emploi de la potasse convient parfaitement pour cet objet; néanmoins, j'ai toujours eu une perte d'environ 20 %, très-probablement parce que l'excès d'alcali exerçait une action décomposante sur l'acide malonique formé:

$$CH_2\,(CO_2K)_2 + KOH = CO_3K_2 + CH_3.CO_2K.$$

Constamment, en effet, l'acide malonique obtenu contenait des quantités appréciables d'acide acétique. Pour cette raison, j'ai essayé d'utiliser la remarque (voir la préparation de l'éther cyanacétique) que l'acide chlorhydrique est également capable d'opérer

1) *Ann. Ch. Pharm.* CXXXIII, p. 338.
2) *Berl. Ber.*, VII, p. 400.
3) *Berl. Ber.*, VII, p. 1286.

la conversion de l'acide cyanacétique en acide malonique; mais, cette opération étant plus longue et plus compliquée, j'ai finalement donné la préférence à l'emploi de la potasse.

Ayant ainsi obtenu une assez grande quantité d'acide malonique, je préparai son éther vinique, en suivant les indications de M. Finkelstein. Dans cette opération, je ne rencontrai pas, toutefois, la difficulté signalée par ce chimiste, à savoir, que la combinaison ne se sépare pas facilement au moyen de l'eau. Je présume donc que M. Finkelstein a employé beaucoup plus d'alcool que cela n'est nécessaire, chose non-seulement superflue, mais même nuisible sous le rapport dont il s'agit.

---

1. Malonamide.

Je mentionne ici cette combinaison, parce que je l'ai obtenue en même temps que M. Ortlander, sans connaître ses recherches et par un procédé différent du sien, à savoir, au moyen de l'éther éthylo-malonique et de l'ammoniaque en solution aqueuse. La réaction, qui avec l'éther cyanacétique était presque instantanée, demande ici un peu de temps pour être complète; après évaporation il reste la malonamide, qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool étendu, et qui fond alors vers 170°.

L'identité de la matière a été établie par un dosage d'azote:

Poids de la matière : 0,1895 gr.; volume de l'azote : 44 c.c. température 9° C.; hauteur barométrique : 761,7 mm.;

d'où l'on tire pour la proportion d'azote : 28,23 %, tandis que la formule:

$$CH_2 (CONH_2)_2$$

en requiert 27,45 %.

Mes tentatives pour former l'imide sont restées jusqu'ici infructueuses; en faisant agir sur ce corps l'acide cyanique, on parviendrait peut-être à produire l'acide barbiturique; du moins, M. Menschutkin a obtenu une réaction analogue avec la succinimide.

---

2. Malométhane.

De même que l'éther oxalique, traité par le gaz ammoniac sec, donne lieu à la formation de l'éther éthylo-oxamique, en d'autres termes, de l'oxaméthane :

$$CO_2C_2H_5 . CO_2C_2H_5 + NH_3 = CONH_2 . CO_2C_2H_5 + C_2H_5OH,$$

de même, lorsque l'éther malonique est soumis à un traitement pareil, il s'y forme au bout de quelque temps des petits cristaux durs, qui sont, à n'en pas douter, de l'éther éthylo-malonamique. Vu le peu d'intérêt que présentait cette combinaison, elle n'a pas été analysée.

---

3. Ethylmalonate de potasse.

Si l'on traite l'éther éthylo-malonique par l'hydrate de potasse, tous deux en solution alcoolique et en proportion moléculaire, la masse entière se prend en une bouillie cristalline, qui, lorsqu'on la chauffe, se redissout complétement, et se laisse alors débarrasser de l'alcool par l'éther; après qu'on l'a lavée à l'éther, puis séchée, il reste une masse cristalline blanche, grasse au toucher et extrêmement hygroscopique, qui a la composition de l'éthylmalonate de potasse :

$$CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + KOH = CO_2K . CH_2 . CO_2C_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Pour établir ce point, un dosage des cendres était suffisant :

Poids de la matière : 0,218 gr.; poids des cendres : 0,083 gr.;

ce qui donne pour la proportion de cendres : 38,07 %, tandis que la formule

$$CO_2K . CH_2 . CO_2C_2H_5$$

en demande 37,64 %.

Lorsque ce corps est soumis à la distillation sèche, il dégage au commencement une odeur très prononcée d'éther malonique, de sorte qu'on peut admettre en toute confiance que ce sel se décompose d'une manière analogue à celle que M. Henry a trouvée

pour la combinaison oxalique correspondante; là, en effet, la réaction était exprimée par:

$$2(CO_2\,C_2H_5.\,CO_2K)_2 = (CO_2C_2H_5)_2 + (CO_2K)_2\,;$$

ici, d'après la remarque ci-dessus, par:

$$2(CO_2K.\,CH_2.\,CO_2C_2H_5) = CH_2\,(CO_2K)_2 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$

---

4. Ether éthylo-chlormalonique.

ou plutôt, en conformité avec le nom donné par M. Henry au dérivé analogue de l'acide oxalique: *Ethyloxy-malonylchloride.*

La combinaison du paragraphe précédent étant traitée par le pentachlorure de phosphore, il s'opère une réaction représentée par l'équation:

$$CO_2K.\,CH_2.\,CO_2C_2H_5 + PCl_5 =$$
$$POCl_3 + ClK + COCl.\,CH_2.\,CO_2C_2H_5.$$

En effet, après qu'on s'est débarrassé de l'oychlorure de phosphore, il distille, entre 170° et 200°, un liquide qui présente toutes les propriétés qu'on est en droit d'attendre de la combinaison nommée ci-dessus: au contact de l'eau, il se décompose au bout de quelque temps, en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique; le liquide résultant de cette action, traité par quelques gouttes de solution de potasse, prend distinctement, sous l'influence de la chaleur, l'odeur de l'alcool; enfin, l'action subséquente de l'acide sulfurique met en liberté l'acide malonique, qui peut être isolé et dont le point de fusion a été vérifié.

En faisant réagir ce corps sur l'urée, j'espère arriver à la combinaison

$$H_2N.\,CO.\,NH.\,CO.\,CH_2.\,CO_2C_2H_5\,,$$

et approcher ainsi peu à peu de l'acide barbiturique, clef de la synthèse des dérivés de l'acide urique.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR QUELQUES CORPS DÉRIVÉS DE L'ACIDE URIQUE OU AYANT DES RELATIONS AVEC LUI,

PAR

E. MULDER [1])

RECEIVED
JUN 21 1876
DEPT. OF AGRICULTURE.

Pour réaliser la synthèse de l'hydantoïne (glycolylurée), M. Baeyer [2]) a fait réagir l'ammoniaque alcoolique sur la bromacétylurée. Ce dernier corps fut obtenu au moyen de l'action réciproque du bromure bromacétylique et de l'urée:

$$CH_2Br.CO.Br + CO.2NH_2 = HBr + CH_2Br.CO.NH.CO.NH_2.$$

L'action de l'ammoniaque sur la bromacétylurée, qui a pour résultat la formation de l'hydantoïne, peut, suivant M. Baeyer, être représentée ainsi:

$$CH_2Br.CO.NH.CO.NH_2 + NH_3 = HBr + NH_3 + CH_2.CO.NH.CO.NH.$$

Comme la préparation du bromure d'acétyle et surtout celle du bromure de bromacétyle laissaient encore beaucoup à désirer, j'ai cru devoir soumettre à un nouvel examen les diverses méthodes qui ont été indiquées pour cette préparation. Le résultat

1) Voir: E. Mulder, *Scheikundige Aanteekeningen*, t. III, p. 1—186.
2) *Ann. Ch. Ph.*, t. CXXX, p. 156.

de cette étude a été que la méthode de Gal [1]), si on lui fait subir quelques modifications, convient parfaitement pour obtenir les deux combinaisons en question. Pour la préparation du bromure d'acétyle, on prend 33 parties en poids de phosphore rouge, 90 parties d'acide acétique cristallisable et 240 parties de brome. Le phosphore étant introduit dans une cornue, on y ajoute une portion de l'acide acétique, tout juste de quoi recouvrir le phosphore. Le reste de l'acide acétique est mélangé avec le brome, qui s'y dissout facilement, puis, à l'aide d'un entonnoir à long tube effilé, on fait couler lentement ce mélange d'acide acétique et de brome dans la cornue, en ayant soin de refroidir celle-ci et de l'agiter fréquemment. Lorsque tout est introduit, on distille au bain-marie. Par cette méthode j'ai pu recueillir, en opérant sur 30 grammes d'acide acétique cristallisable, 52 grammes de bromure d'acétyle à peu près pur ; la théorie exigerait 61 grammes.

Pour transformer le bromure d'acétyle en bromure de bromacétyle, je procédai ainsi. Dans un large tube à combustion, étiré et recourbé près de l'extrémité ouverte, j'introduisis, sur 20 grammes de bromure d'acétyle, 26,5 grammes de brome. La partie recourbée du tube était engagée dans un autre tube de verre, plus large, également recourbé et fermé à une extrémité. Le premier tube fut disposé dans un verre à précipité rempli d'huile, où plongeait aussi un thermomètre et qui était placé sur un bain de sable. On chauffa d'abord pendant environ une demi-heure à 45°—50°, puis environ ¾ d'heure à 50°—60°, et finalement la température fut élevée lentement jusqu'à 150°. Il est bon de n'employer que du bromure d'acétyle préparé depuis peu, parce qu'autrement, pour une raison inconnue, il se produit souvent des soubresauts. Avec du bromure récent, la réaction marche régulièrement et il passe très peu de brome dans le récipient. Quand la réaction est terminée et la masse refroidie, on transvase celle-ci dans une petite cornue, et on recueille ce qui passe vers 150°. Traités de cette manière, les 20 gr. de bromure d'acé-

---

1) *Compt. rend.*, t. LVI, p. 1257; *Z. f. Ch.*, t. VI, p. 429.

tyle ont donné environ 20 gr. de bromure de bromacétyle presque pur, tandis que la théorie en aurait exigé 32 gr.

La bromacétylurée a été préparée par moi d'après la méthode de Baeyer [1]). Une quantité de bromure de bromacétyle pesant 23 gr. a fourni environ 13 gr. de bromacétylurée brute, réduits à 9 gr. après une première cristallisation dans l'alcool (à 90 pour cent) et à 6 gr. après une seconde cristallisation. Par l'analyse de 0,4689 gr. de ce dernier produit, on a trouvé 0,3465 gr. d'acide carbonique et 0,1375 gr. d'eau, ce qui correspond, pour 100 parties, à :

		$NH_2.CO.NH.CO.CH_2.Br$ exige :
carbone	20,1	19,9
hydrogène	3,2	2,8

M. Bayer a chauffé pendant un grand nombre d'heures, en vase clos, de la bromacétylurée avec un excès d'ammoniaque alcoolique, et est ainsi parvenu à la dissoudre complétement. Le liquide légèrement coloré en jaune a alors été évaporé par M. Bayer au bain-marie, le bromure d'ammonium contenu dans le résidu a été enlevé en grande partie à l'aide d'un peu d'eau froide, le résidu, débarrassé de ce sel, a été chauffé avec de l'eau et un peu d'hydroxyde de plomb, puis le liquide a été filtré, soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, filtré de nouveau et concentré par l'évaporation. Il s'est alors déposé une matière formée d'un entrelacement de cristaux spiculaires, et qui, suivant M. Baeyer, est identique à celle qui prend naissance par l'action de l'acide iodhydrique sur l'allantoïne et l'acide alloxanique, savoir, l'*hydantoïne*. Pour le carbone et l'hydrogène de cette matière, M. Baeyer a obtenu, en 100 parties:

		$C^3H_4N_2O_2$ exige :
carbone	36,3	36
hydrogène	4,2	4

L'azote n'a pas été dosé.

1) *L. c.*

J'ai répété l'expérience de M. Baeyer. De la bromacétylurée fut chauffée avec un excès d'ammoniaque alcoolique, dans un petit flacon que fermait un bouchon maintenu par un fil de plomb, et qui était placé dans un bain-marie à niveau constant. Toujours il restait une partie de la matière, qui ne se dissolvait pas. Après le refroidissement, la masse fut filtrée et le liquide évaporé au bain-marie; le résidu de l'évaporation était incolore et facilement soluble dans l'eau. Ce qui était resté sur le filtre fut lavé à l'alcool, séché entre du papier à filtre, puis dissous dans l'eau à l'aide de la chaleur (à la température ordinaire ce produit est peu soluble dans l'eau); les cristaux qui se déposèrent pendant le refroidissement furent purifiés par une nouvelle cristallisation.

Les produits de trois préparations différentes donnèrent à l'analyse, sur 100 parties en poids:

	I.	II.	III.
carbone	35,5	35,9	33,1
hydrogène	6,0	5,9	5,5
azote	—	30,2	—

La comparaison de ce corps avec l'hydantoïne montra clairement que les deux matières ne sont pas identiques. C'est ainsi que le corps en question est peu soluble dans l'eau froide, mais par contre soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, d'où il est précipité par l'ammoniaque; propriétés que l'hydantoïne ne possède pas. Comme l'hydantoïne, il fond en un liquide incolore, et comme elle aussi, il se colore lorsqu'on le chauffe au-dessus du point de fusion.

Pour amener la matière à un état de plus grande pureté, on ajouta au produit précédemment obtenu et analysé une certaine quantité d'eau, et ensuite un peu d'acide chlorhydrique; on sépara par le filtre une petite quantité de matière qui ne s'était pas dissoute (A), puis le liquide filtré fut précipité par l'ammoniaque, et le précipité recueilli sur le filtre et lavé légèrement à l'eau. A ce qui restait alors sur le filtre, on ajouta de l'eau et de l'acide

chlorhydrique, pour en opérer la dissolution, puis finalement du bichlorure de platine et de l'alcool. Il se déposa une belle matière cristalline, jaune rougeâtre, affectant la forme de prismes ou d'aiguilles. L'analyse, appliquée aux produits de cinq opérations différentes, a conduit aux résultats suivants:

V. 0,1868 „ „ „ — 0,0434 gr. de platine.
IV. 0,294 „ „ „ — 0,069 „ „ „
III. 0,4543 „ „ „ — 0,281 gr. d'ac. carbonique et 0,133 gr. d'eau.
II. 0,398 „ „ „ (aiguilles) — 0,2455 gr. d'ac. carbonique et 0,11 gr. d'eau.
I. 0,4052 gr. de matière a donné 0,254 gr. d'ac. carbonique et 0,117 gr. d'eau.
0,3915 „ „ „ a donné, à 12° et à 763mm. B., 55 c.c. d'azote.

Calculée pour 100 parties en poids, la composition est donc:

	$[(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2NH.HCl]_2PtCl_4$					
	I.	II.	III.	IV.	V.	exige:
carbone	17,0	16,8	16,8	—	—	17,0
hydrogène. . .	3,2	3,0	3,2	—	—	2,8
azote	16,5	—	—	—	—	16,5
platine.	—	—	—	23,4	23,2	23,3.

Pour obtenir à l'état isolé la combinaison qui paraît se former ici, savoir, $(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2NH$, la diglycolamide-diuramide, j'essayai de décomposer le sel platinique au moyen du chlorure d'ammonium. La décomposition marcha lentement à la température ordinaire, plus rapidement lorsqu'on chauffa le mélange. Après le refroidissement et la filtration, l'ammoniaque ne donna toutefois qu'une petite quantité d'une masse soyeuse incolore. J'essayai donc un autre moyen, et modifiai en outre le mode de préparation de la diglycolamide-diuramide. La bromacétylurée fut dissoute à l'aide de la chaleur dans l'alcool absolu, et à travers cette solution, maintenue à 70°—80° dans un vase ouvert, on fit passer un courant de gaz ammoniac sec. Il s'écoula un temps relativement long avant qu'un dépôt apparût; mais, une fois la

décomposition commencée, elle marcha assez rapidement et bientôt la précipitation fut complète. On filtra alors à chaud, on lava à l'alcool la matière restée sur le filtre, on la délaya dans l'eau, on ajouta de l'acide chlorhydrique étendu, qui ne laissa qu'un résidu insignifiant, on filtra de nouveau, on précipita par l'ammoniaque, on lava le précipité avec un peu d'eau, on le fit dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu et on plaça la solution sous un exsiccateur. Il se déposa un corps en cristaux peu distincts, qui fut soumis à l'analyse:

0,1619 gr. de matière donna 0,169 gr. d'acide carbonique et 0,07 gr. d'eau, ce qui, sur 100 parties, revient à:

		$(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2NH.ClH.$ exige:
carbone	28,4	28,4
hydrogène	4,8	4,7.

Dans une autre opération, suivant un procédé un peu différent, la diglycolamide-diuramide hydrochlorique fut dissoute, à la faveur d'une agitation longtemps continuée, dans de l'eau à la température ordinaire, puis la solution fut précipitée par l'ammoniaque et le précipité lavé légèrement à l'eau.

0,255 gr. de cette matière à donné 0,309 gr. d'acide carbonique et 0,1225 gr. d'eau, ce qui, sur 100 parties, répond à:

		$(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2NH$ exige:
carbone	33,0	33,1
hydrogène	5,3	5,0
azote	—	32,2.

Le point de fusion de la diglycolamide-diuramide est environ 195°—200°, par conséquent plus bas que celui de l'hydantoïne, lequel, suivant M. Bayer, serait placé vers 206°, mais que j'ai vu atteindre à peu près 220°, tant pour l'hydantoïne obtenue à l'aide de l'allantoïne que pour celle dérivée de l'acide alloxanique. Le corps obtenu au début (*voir* p. 292) est évidemment

de la diglycolamide-diuramide impure; son point de fusion s'élevait à environ 190°—195°.

En résumé, la réaction entre l'ammoniaque alcoolique et la bromacétylurée est essentiellement la suivante:

$$2\,(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + NH_3 = 2HBr + (NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2$$

La formule de structure de la diglycolamide est:

$$\left.\begin{array}{l} NH_2-CO-NH-CO-CH_2 \\ NH_2-CO-NH-CO-CH_2 \end{array}\right\rangle NH$$

Triglycolamide-triuramide. Lorsque la bromacétylurée est chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique *en vase fermé*, il se forme une quantité notable d'un corps (A, *voir* pag. 292) qui ne se dissout pas à froid dans l'acide chlorhydrique étendu, même après un contact de plusieurs jours, qui est peu soluble dans l'eau bouillante, dont il se sépare en petites aiguilles par le refroidissement, et qui se comporte de la même manière quand on l'a dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu, avec lequel il ne contracte pas de combinaison.

0,228 gr. de cette matière a donné 0,2868 gr. d'acide carbonique et 0,1095 gr. d'eau;

0,2489 gr. de matière a donné, à 754mm B. et à 17°, 65 c.c. d'azote.

Calculés sur 100 parties, ces résultats reviennent à:

carbone	32,5
hydrogène	5,3
azote	30,0.

Quant à la proportion de carbone et d'hydrogène, ce corps se rapproche donc beaucoup de la diglycolamide-diuramide, dont il diffère toutefois notablement sous le rapport des propriétés, comme il ressort de ce qui précède, et aussi de la circonstance qu'à 230° il n'éprouve encore ni fusion, ni décomposition sensible.

De nouvelles recherches sont nécessaires pour décider si ce corps est la triglycolamide-triuramide: $(NH_2CO.NH.CO.CH_2)_3\,N$, ou peut-être $(NO_2.CH.NH.CO.CH_2)_3NH+HO$, formule qui (exigeant

C = 32,2, H = 5,1 et N = 29,2) s'accorderait avec la composition trouvée. La quantité de matière dont je pouvais disposer était trop petite pour me permettre de résoudre la question, surtout parce que ce corps ne s'unit pas à l'acide chlorhydrique et ne peut par conséquent donner lieu à un sel double avec le chloride platinique.

Eau mère. Lors de la préparation de la diglycolamide-diuramide hydrochlorique (*voir* pag. 294), l'eau mère fut placée sous un exsiccateur. D'abord il se déposa encore une petite quantité de la combinaison qui vient d'être nommée; ensuite on obtint un corps sous forme de cristaux lamellaires, en quantité trop petite pour qu'on pût le déterminer, mais suffisante pour permettre de constater que ce n'était pas de l'hydantoïne, ni probablement de l'amido-acétylurée, $NH_2 . CO . NH . CO . CH_2 . NH_2$. Aucun de ces deux corps ne s'est trouvé non plus dans l'eau mère alcoolique provenant de la réaction de l'ammoniaque alcoolique sur la bromacétylurée.

Bromacétylurée et ammoniaque aqueuse. En décomposant la bromacétylurée par l'ammoniaque aqueuse, dans un vase fermé et avec l'aide de la chaleur (la décomposition commence déjà à la température ordinaire), on n'a observé la formation ni de l'hydantoïne ni de l'acide hydantoïque, mais bien celle d'un corps incolore, donnant des cristaux doués d'un bel éclat, facilement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, à réaction légèrement acide. Ce corps ne fut toutefois obtenu qu'en quantité relativement très faible, après évaporation de la masse réagissante, précipitation par l'acétate d'argent, filtration, traitement de la liqueur filtrée par l'acide sulfhydrique, filtration, évaporation partielle et précipitation par l'alcool. Des recherches ultérieures devront décider si l'on a affaire ici à la combinaison

$$\left.\begin{array}{l} NH_2 — CO — NH — CO — CH_2 \\ NH_2 — CO — NH — CO — CH_2 \end{array}\right\rangle O,$$

comme semblerait l'indiquer le résultat fourni par un dosage du carbone.

Autres tentatives de synthèse de l'hydantoïne. Il était possible que la bromacétylurée donnât naissance à de l'hydantoïne en se décomposant sans l'intervention d'une autre matière:

$$NH_2 - CO - NH.CO - CH_2Br = HBr + CO \begin{cases} NH - CH_2 \\ NH - CO \end{cases}$$

L'expérience ayant été tentée, j'ai reconnu que la bromacétylurée est décomposée à la température d'environ 160° —170°; mais, parmi les produits de la décomposition, je n'ai pas trouvé d'hydantoïne.

Je n'en ai pas obtenu non plus en opérant la décomposition avec l'alcool ou l'éther dans un tube scellé.

L'acide monobromacétique et l'urée pourraient donner de l'acide hydantoïque, lequel, en perdant de l'eau, se transformerait en hydantoïne. J'ai donc fait agir ces deux matières l'une sur l'autre à la température de 100°—110°; dissolvant alors dans l'eau, ajoutant de l'eau de baryte, faisant passer un courant d'acide carbonique, réduisant par l'évaporation et filtrant, j'ai obtenu un liquide dans lequel l'alcool faisait apparaître un précipité caillebotté; mais celui-ci ne consistait qu'en bromacétate de baryte.

D'après la formule de structure généralement adoptée pour le glycolurile, la bromacétylurée et la cyanamide pourraient donner du glycolurile, qui, traité par l'acide chlorhydrique, fournit de l'urée et de l'hydantoïne. En chauffant à environ 100° un mélange de bromacétylurée et de cyanamide, j'ai vu ces matières réagir vivement l'une sur l'autre et donner naissance à des produits colorés; quant au glycolurile, je n'en ai pas observé la formation, et je n'ai pas été plus heureux en chauffant les matières avec de l'éther, à 105°, conditions dans lesquelles il y a également réaction.

Si dans la cyanamide, CN_2H_2, un atome H pouvait être remplacé par un atome de métal M, la formation du glycolurile, ou d'un corps isomère avec lui, s'effectuerait peut-être plus facilement:

$$NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br. + NH.M.CN. =$$
$$MBr + NH_2.CO.NH.CO.CH_2.NH.CN.$$

Argent-cyanamide. Lorsque, à une solution aqueuse de cyanamide, on ajoute une solution de nitrate neutre d'argent, ou bien une solution ammoniacale de nitrate d'argent, un précipité jaune prend naissance.

1,297 gr. de cette matière, obtenue à l'aide d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent, a donné 0,227 gr. d'acide carbonique et 0,0181 gr. d'eau.

0,3564 gr. a donné, à 8° et à 760mm. B, 34 c.c. d'azote.

Dans une seconde analyse, opérée sur le produit de la précipitation par le nitrate neutre d'argent, 0,5974 gr. de matière a donné, après dissolution dans l'acide nitrique étendu et précipitation par l'acide chlorhydrique, 0,6585 gr. de chlorure d'argent; 1,245 gr. de matière a donné 0,2165 gr. d'acide carbonique et 0,013 gr. d'eau.

En 100 parties, cette combinaison renferme donc:

	I.	II.	CN_2Ag_2 exige:
carbone	4,8	4,7	4,6
hydrogène	0,1	0,1	0,0
azote	11,5	—	10,9
argent.	—	82,9	84,3

En mettant cette matière en suspension dans l'éther, et la décomposant par l'acide sulfhydrique, on retrouve, après filtration et évaporation de l'éther, de la cyanamide.

M. Beilstein [1]) a déjà attiré l'attention sur cette combinaison jaune, qu'il a obtenue avec de la cyanamide préparée par la méthode ordinaire (chlorure ou bromure de cyanogène). Mais il n'y a dosé que l'argent, dont la proportion trouvée différait de 3,7 pour cent de la quantité théorique, et il n'a pas régénéré la cyanamide au moyen de cette combinaison jaune, ce qui pourtant était nécessaire pour une matière comme la cyanamide, qui se polymérise si facilement.

L'argent-cyanamide est très stable. Elle peut être chauffée jusqu'à environ 220° sans éprouver de décomposition. A une température plus élevée la décomposition paraît avoir lieu de cette manière:

$$CN_2Ag_2 = 2Ag + N + CN.$$

1) *Ann. Ch. Ph.*, CVIII, p. 100

La propriété de la cyanamide CH_2N_2 de laisser remplacer 2H, par exemple par 2Ag, la transformation de la cyanamide en urée et en sulfurée (Baumann), ainsi que la transformation inverse de la sulfurée en cyanamide (Volhardt), et beaucoup d'autres propriétés rendent assez probable que la cyanamide a la structure symétrique $C\begin{matrix}/\!\!/NH\\ \backslash\!\!\backslash NH\end{matrix}$ et devrait en conséquence porter le nom de *carbodiimide.*

Bien que dans la cyanamide 2H se laissent substituer par un métal, tandis que la substitution de 1H ne paraît pas pouvoir se faire, j'ai pourtant étudié l'action de l'argent-cyanamide sur la bromacétylurée, dans l'espoir qu'il se formerait peut-être de l'argent-glycolurile (d'une couleur jaune pâle), ou un corps isomère avec lui. Cela, toutefois, n'a pas eu lieu; la grande stabilité de l'argent-cyanamide et la stabilité relativement faible de la bromacétylurée en sont peut-être la cause. En tout cas, l'argent-cyanamide ne semble pas propre à conduire, par l'intermédiaire du glycolurile, à l'hydantoïne.

Le bromure d'éthylène, en agissant sur l'argent-cyanamide, pourrait donner la combinaison $C\begin{matrix}/\!\!/N-CH_2\\ \backslash\!\!\backslash N-CH_2\end{matrix}$, qui se laisserait sans doute transformer facilement en hydantoïne, mais la réaction ne s'opère que vers 180°—190°, et elle est alors si violente que la décomposition se fait dans un tout autre sens. Avec l'alcool dans un tube scellé, je ne réussis pas davantage. Le même résultat négatif fut aussi obtenu en essayant l'action de l'urée sur la bromacétylurée, d'où pourraît résulter de l'hydantoïne, et celle de l'urée sur le bromure d'éthylène, qui pourrait conduire à la combinaison $CO\begin{matrix}/NH-CH_2\\ \backslash NH-CH_2\end{matrix}$.

L'existence du composé CN_2Ag_2 rendait probable qu'il existe également une argent-urée, laquelle se prêterait peut-être à la synthèse de dérivés de l'acide urique.

Argent-urée. D'après Liebig [1]), l'urée donne avec l'oxyde d'argent une combinaison: $2\,CH_4N_2O.\,3\,Ag_2O$. A une solution aqueuse d'urée j'ai ajouté du nitrate d'argent et ensuite une solution de soude caustique; il se précipite alors une matière jaune pâle gélatineuse, qui peu à peu prend plus de consistance.

Deux échantillons de ce produit ont été analysés:

I. 0,5075 gr. de matière a donné, après calcination, 0,3999 gr. d'argent.

II. 1,1004 gr. de matière a donné 0,1805 gr. d'acide carbonique et 0,084 gr. d'eau;
0,4885 gr. de matière a donné, à 18° C. et à 753 mm. B, 42 c.c. d'azote.

En 100 parties, cela revient à:

			CO. 2NHAg exige:
carbone	—	4,4	4,3
hydrogène	—	0,8	0,7
azote.	—	9,8	10,2
argent	78,7	—	78,8

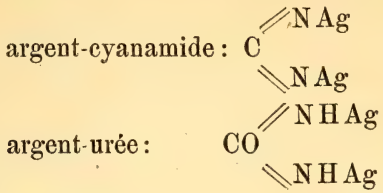
Liebig, pour fixer la composition de cette matière, avait mis l'urée en liberté (probablement à l'aide de l'acide sulfhydrique) et l'avait dosée en nature. La proportion d'urée ainsi trouvée ne s'accorde pas avec la formule CO. 2NHAg, tandis que les six dosages d'argent exécutés par Liebig s'y adaptent parfaitement:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
78,5	78,7	78,9	78,7	78,8	78,9

Si l'on tient compte de la propriété de l'acétamide $CH_3.CO.HN_2$ de laisser substituer, dans NH_2, un H par un Ag, on ne sera pas surpris que dans l'urée $NH_2.CO.NH_2$, qui est l'amide de l'acide carbamique $NH_2.CO.HO$, 2 atomes H puissent être remplacés par 2Ag. Il est à remarquer que l'argent-cyanamide possède une couleur jaune, et que le jaune clair est aussi la couleur de

[1]) *Ann. Ch. Ph.*, LXXX, p. 123; LXXXII, p. 232; LXXXV, p. 294.

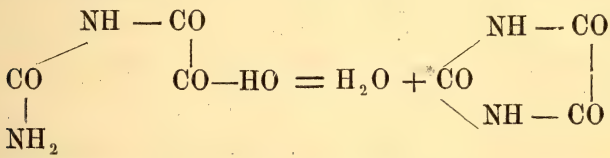
l'argent-urée, circonstance qui semble également indiquer une analogie de structure entre ces deux substances:



L'argent-urée, soumise à divers traitements, s'est trouvée trop peu stable pour que j'aie pu obtenir avec elle des dérivés de l'acide urique. Sous ce rapport, elle diffère beaucoup de l'argent-cyanamide, qui, pour ce même but, offre une stabilité trop grande.

La méthode la plus simple et la plus naturelle, pour réaliser la synthèse de l'hydantoïne, serait sans doute de chauffer l'acide hydantoïque, ou de lui enlever H_2O, par exemple au moyen de $POCl_3$. Cet acide, bien entendu, ne devrait pas avoir été préparé au moyen de l'hydantoïne, dérivée elle-même de l'allantoïne ou de l'acide alloxanique; mais il faudrait partir de l'acide hydantoïque obtenu par synthèse, et la difficulté est précisément de se procurer celui-ci en quantité suffisante.

Acide parabanique hydraté. Suivant M. Grimaux [1]), on peut, à l'aide de $POCl_3$, enlever H_2O à l'acide oxalurique, lequel serait ainsi transformé en acide parabanique:



M. Ponomareff [2]), en faisant agir $POCl_3$ sur un mélange d'urée et d'acide oxalique, croit avoir obtenu un corps qu'il appelle acide parabanique hydraté. J'ai essayé de reproduire ce corps, mais sans succès, peut-être parce que j'aurai opéré dans d'autres conditions. Dans la réaction de $POCl_3$ sur un mélange d'urée et

1) *Compt. rend.*, LXXVII, p. 1548; *Ber.*, VII, 121; *Z. f. pr. Ch. n.F.*, VIII, p. 408.

2) *Bull. de la Soc. Chim.*, XVIII, p. 97 (1872).

d'acide oxalique, il devra toutefois se former d'abord de l'acide oxalurique, lequel se transformera, comme M. Grimaux croit l'avoir trouvé, en acide parabanique ordinaire.

MM. Tollens et Wagner [1]) ont communiqué que, lorsque l'acide urique est soumis à l'action oxydante de l'acide nitrique, il se forme dans certaines circonstances un corps qui doit être regardé comme de l'acide parabanique hydraté $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$, probablement identique, selon eux, avec celui de M. Ponomareff. Je n'ai pas réussi toutefois, en suivant le premier procédé de MM. Tollens et Wagner, à rencontrer les conditions dans lesquelles ce corps prend naissance; toujours, je n'ai obtenu que de l'alloxane.

Dialurate d'urée. A une solution aqueuse d'acide dialurique, obtenu en réduisant 7 grammes d'alloxane par le chlorure d'étain, on ajouta 3 gr. d'urée, puis le mélange fut introduit dans un petit flacon, qu'on acheva de remplir avec de l'eau. Bientôt il cristallisa une matière sous forme de petits prismes groupés en étoile.

0,2374 gr. de cette matière donna 0,261 gr. d'acide carbonique et 0,093 gr. d'eau.

0,1815 gr. de matière donna 42,5 c.c. d'azote à 15° et à 764mm. B. On déduit de là pour la composition en 100 parties:

		$C_4N_2H_4O_4.CH_4N_2O$ exige:
carbone	29,9	29,4
hydrogène	4,3	3,9
azote	27,4	27,4

Le dialurate d'urée est peu soluble dans l'eau, comme le prouve la manière dont on l'obtient. Sa solubilité est toutefois plus grande que celle du dialurate d'ammoniaque, car, si à l'aide de la chaleur on dissout le dialurate d'urée dans une assez grande quantité d'eau, et qu'après le refroidissement on ajoute du carbonate d'ammoniaque, il se dépose du dialurate d'ammoniaque, en même temps que de l'acide carbonique se dégage.

---

1) *Ann. Ch. Ph.*, CLXVI, p. 321; CLXXV, p. 227.

Le dialurate d'urée n'absorbe pas facilement l'oxygène: dans un tube de verre fermé à l'aide d'un bouchon, il a pu être conservé pendant des mois entiers sans qu'une oxydation sensible se manifestât.

Quand on le chauffe jusqu'à près de 163°, de l'eau est mise en liberté et il reste une masse colorée en rouge foncé; on n'a pas observé que de l'acide urique se forme dans cette circonstance.

Acide alluranique. Lorsque l'acide urique est oxydé par l'acide nitrique, de l'*alloxane* et de l'*urée* prennent naissance:

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2O.$$

Lorsque l'acide urique, dissous dans la potasse caustique, s'oxyde au contact de l'air, il se forme de l'acide *uroxanique*; suivant M. Strecker [1]), l'action peut être représentée ainsi:

$$C_5H_4N_4O_2 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6.$$

Bien que, dans ce dernier cas, 2 molécules H_2O soient fixées, il était permis de supposer que l'alloxane et l'urée pourraient donner lieu à la formation de l'acide uroxanique:

$$C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2O + H_2O = C_5H_8N_4O_6.$$

A une solution aqueuse d'alloxane j'ajoutai celle d'une quantité égale d'urée, puis le mélange fut placé sous un exsiccateur. Au bout de quelques jours il se déposa un corps cristallin, en agrégats rayonnés. Des échantillons de différentes préparations furent analysés:

I. 0,3423 de matière (légèrement colorée) donna 0,367 gr. d'acide carbonique et 0,175 gr. d'eau.

II. 0,3479 gr. de matière donna 0,37 d'acide carbonique et 0,1135 gr. d'eau.

III. 0,3156 gr. de matière (ayant subi une nouvelle cristallisation dans l'eau à 50°—60°, tandis que I et II avaient été simplement lavés à l'eau) donna 0,3324 gr. d'acide carbonique et 0,102 gr. d'eau;

0,271 gr. de matière donna, à 10° et à 762mm. B., 61,5 c.c. d'azote.

---

1) *Ann. Ch. Ph.*, CLV, p. 177.

IV. 0,3187 gr. de matière (ayant subi une nouvelle cristallisation) donna 0,3373 gr. d'acide carbonique et 0,1045 gr. d'eau.

V. 0,3081 gr. de matière (dissoute dans une solution étendue de potasse et précipitée par l'acide chlorhydrique) donna 0,3277 gr. d'acide carbonique et 0,1025 gr. d'eau.

Ces chiffres conduisent à la composition suivante en 100 parties:

	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_5H_6N_4O_5+\frac{1}{2}H_2O$ exige:	$C_5H_6N_4O_5+H_2O$ exige:	$C_5H_6N_4O_5$ exige:
carbone .	29,2	29,0	28,7	28,8	29,0	28,4	27,3	29,7
hydrogène	3,7	3,6	3,5	3,6	3,6	3,3	3,6	2,9
azote. . .	—	27,0	27,2	—	—	26,5	25,4	27,7

Pour préparer le sel argentique de ce corps, que je nommerai *acide alluranique*, je le fis dissoudre dans l'eau à la température de 50°—60°, et, après refroidissement jusqu'à environ 30°, j'ajoutai d'abord une solution aqueuse de nitrate d'argent (le sel étant pris en quantité égale à celle de l'acide), puis de l'ammoniaque jusqu'à apparition d'un trouble persistant; abandonnée alors à elle même pendant 24 heures, dans l'obscurité, la liqueur laissa déposer un corps cristallin.

Voici les chiffres que me fournirent trois préparations différentes:

I. 0,442 gr. de matière donna 0,301 gr. d'acide carbonique et 0,079 gr. d'eau.

II. 0,3585 gr. de matière donna, à 10° et à 746mm. B., 53,7 c.c. d'azote.

III. 0,9975 gr. matière donna 0,333 gr. d'argent.

En centièmes, cela revient à:

	I.	II.	III.	$C_5H_5AgN_4O_5+\frac{1}{2}H_2O$ exige:
carbone . . .	18,5	—	—	18,8
hydrogène . .	2,0	—	—	1,8
azote.	—	17,7	—	17,9
argent	—	—	33,4	33,9

L'acide alluranique ne perd rien de son poids sous l'exsiccateur, ni lorsqu'on le chauffe jusque vers 120°. A 150° il devient d'un rouge pourpre, sans fondre dans les premiers instants.

A la température ordinaire il est peu soluble dans l'eau; par contre, il se dissout assez facilement dans l'eau chaude. La solution peut être bouillie sans que l'acide alluranique éprouve une décomposition sensible. Elle possède une réaction légèrement acide.

L'acide alluranique se dissout facilement à la température ordinaire dans une solution potassique étendue, d'où on peut le précipiter de nouveau par l'acide chlorhydrique, *si la liqueur alcaline n'a pas été laissée trop longtemps à elle-même.* En opérant sur 4,5 gr. de matière, dissolvant dans un peu d'eau et de potasse, et précipitant aussi vite que possible par l'acide chlorhydrique, je n'obtins qu'environ 0,3 gr. d'acide alluranique.

L'acide alluranique ne met pas en liberté l'acide carbonique des carbonates alcalins.

Il ne présente pas les réactions caractéristiques de l'alloxane. C'est ainsi que le sulfate ferreux (avec l'ammoniaque) ne donne pas la belle coloration bleue; avec l'acide nitrique (et l'ammoniaque) on n'obtient pas la réaction de la murexide; enfin, par le contact prolongé de l'acide alluranique avec l'ammoniaque, même concentrée, il ne se forme pas d'acide mycomélique. On peut donc conclure avec certitude, que l'urée possède la propriété de transformer l'alloxane en un corps différent.

La solution d'acide alluranique ne précipite pas par le nitrate d'argent, mais la liqueur abandonne un précipité lorsqu'on ajoute un peu d'ammoniaque; dans certaines circonstances la combinaison se dépose à l'état cristallin (voir page 304). Cette combinaison est soluble dans un excès d'ammoniaque. Quand on la fait bouillir avec l'eau, même en solution ammoniacale, il ne se sépare pas d'argent; elle est décomposée, au contraire, sous l'influence de la lumière.

L'acide alluranique est précipité par l'acétate basique de plomb; le précipité se redissout dans un excès du réactif. Le sel de Saturne ne précipite pas la solution d'acide alluranique.

L'eau de baryte donne lieu à un précipité incolore (soluble dans l'acide acétique); il en est de même du nitrate mercurique. Le perchlorure de fer et l'ammoniaque ne produisent pas de coloration.

Lorsque l'acide alluranique est chauffé avec une solution de potasse, de l'ammoniaque est mise en liberté; le même dégagement a lieu quand on le chauffe avec l'eau de baryte.

Transformation de l'acide alluranique en acide alloxanique. De l'acide alluranique ayant été précipité par l'acétate basique de plomb, la combinaison obtenue fut d'abord placée sous l'exsiccateur, puis séchée dans un courant d'air à la température d'environ 110°.

0,4536 gr. de cette matière donna 0,154 gr. d'acide carbonique et 0,038 gr. d'eau, ce qui fait en 100 parties:

		Alloxanate de plomb séché à 100° (d'après M. Schlieper [1])
carbone	9,2	9,7
hydrogène	0,9	0,9

Le produit d'une seconde préparation fut seulement séché sous l'exsiccateur.

0,9255 gr. de ce produit donna 0,293 gr. d'acide carbonique et 0,077 gr. d'eau;

0,9895 gr. donna, à 14 et à 762mm. B., 41 cc. d'azote; nombres qui conduisent à la composition centésimale suivante:

carbone	8,6
hydrogène	0,9
azote	4,8

où le rapport du carbone et de l'azote est sensiblement le même que dans l'acide alloxanique $C_4H_4N_2O_5$, qui pour 8,6 parties de carbone exige 5,0 parties d'azote.

Le sel plombique ayant été mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, la liqueur filtrée, évaporée à la tem pérature ordinaire, laissa déposer une matière cristalline, qui se comportait comme l'acide alloxanique. C'est ainsi que sa dissolution donnait avec le nitrate d'argent et un peu d'ammoniaque

1) *Ann. Ch. Ph.*, LV, 289.

un précipité *gélatineux*, qui *abandonnait de l'argent* quand on le chauffait: propriétés appartenant à l'alloxanate d'argent.

On peut se représenter de la manière suivante la réaction par laquelle l'acide alluranique donne lieu à la formation de l'acide alloxanique:

$$C^5H^6N^4O^5 + H^2O = C^4H^4N^2O^5 + CH^4N^2O.$$

Ainsi qu'il a déjà été dit plus haut, l'acide alluranique se décompose sous l'influence de la potasse caustique; il m'a toutefois été impossible de constater la présence de l'acide alloxanique dans le produit de la décomposition.

L'acide alluranique est facilement dissous par l'ammoniaque et se décompose alors peu à peu. Lorsque la solution est évaporée sous l'exsiccateur, il reste une masse sirupeuse, qui, abandonnée pendant longtemps à elle-même, se colore de plus en plus et finit par se gonfler en dégageant du gaz. Ici non plus, l'acide alloxanique n'a pas été rencontré comme produit de décomposition; le nitrate d'argent provoquait bien la formation d'un précipité gélatineux, mais celui-ci n'abandonnait pas d'argent quand on le chauffait.

En opérant sur 10 grammes d'alloxane et 10 grammes d'urée j'ai obtenu environ 5 grammes d'acide alluranique, et de même j'en ai recueilli environ 50 grammes en prenant 100 grammes de chacune des deux matières premières.

L'eau-mère ne donnait pas la réaction de l'alloxane. Placée sous un exsiccateur, elle laissa déposer d'abord encore un peu d'acide alluranique, et ensuite de l'urée (employée en excès). Après cela, l'alcool y détermina un précipité caséeux, qui tombait en déliquescence à l'air. Dans la solution aqueuse de ce précipité il finit par se former des cristaux d'une matière qui se comportait comme l'*acide alloxanique*.

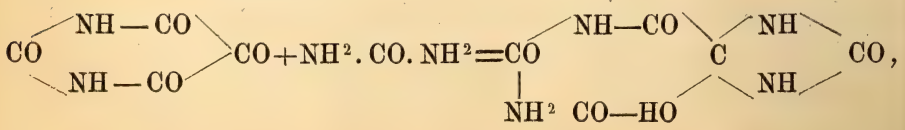
L'alloxanate d'urée est très soluble dans l'eau, et donne avec le nitrate d'argent la réaction de l'acide alloxanique; cela seul suffirait à prouver que l'acide alluranique ne peut pas être de l'alloxanate d'urée.

Acide alluranique et acides. Lorsqu'on fait bouillir l'acide alluranique avec de l'acide acétique étendu, il se dépose de nouveau pendant le refroidissement, sans avoir éprouvé de décomposition sensible. Après ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, au contraire, l'acide alluranique ne se dépose plus. Dans l'acide nitrique rouge et fumant, l'acide alluranique se dissout facilement, avec dégagement de gaz et décoloration de l'acide nitrique; il ne se dépose pas d'alloxane, même après l'évaporation, qui laisse une masse sirupeuse, où se forment au bout de quelque temps des cristaux d'acide parabanique.

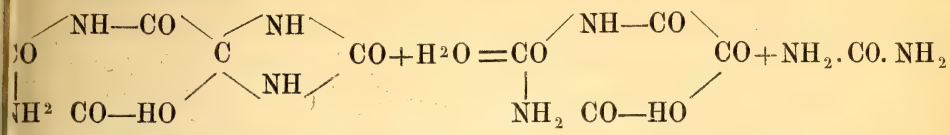
Si l'on chauffe l'acide alluranique avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique, qu'ensuite on fasse passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, qu'on étende avec de l'eau, qu'on traite par la céruse, qu'on filtre, qu'on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, qu'on filtre de nouveau et qu'on évapore, — la solution laisse cristalliser de l'*hydantoïne*, corps dont la formation n'a rien de surprenant, si l'on considère que l'acide alluranique, comme nous l'avons vu plus haut, peut donner naissance à l'acide alloxanique.

Acide alluranique et acide uroxanique. Bien qu'à certains égards ces deux corps se rapprochent un peu l'un de l'autre, ils diffèrent pourtant beaucoup par la plupart de leurs propriétés. C'est ainsi que l'acide uroxanique, lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse, se décompose en dégageant de l'acide carbonique; avec la potasse il donne un sel bien cristallisé. En général, l'acide uroxanique est moins stable que l'acide alluranique à l'état libre, mais il l'est plus que lui à l'état de sel.

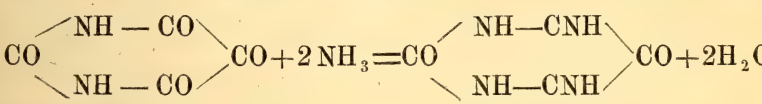
Formule de structure de l'acide alluranique. Si l'on considère $C^5H^6N^4O^5 = C^4H^2N^2O^4 + CH^4N^2O$ comme la formule de l'acide alluranique, et qu'on prenne pour l'alloxane la formule de structure la plus généralement adoptée, l'acide alluranique pourrait avoir la structure suivante:



et la transformation en acide alloxanique serait représentée de cette manière :



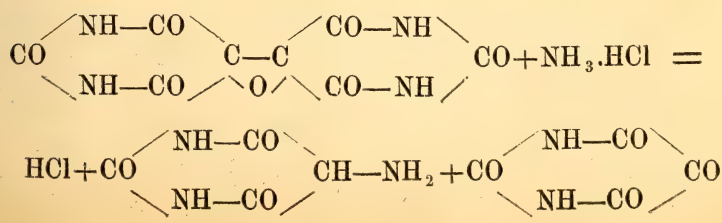
La formation de l'acide alloxanique se rapprocherait alors, jusqu'à un certain point, de celle de l'acide mycomélique ; dans cette dernière, toutefois, l'ammoniaque exercerait sur l'alloxane une action plus profonde, puisqu'elle y attaque 2 molécules CO :



Sur l'existence ou la non-existence de l'alloxane dans l'organisme animal. Liebig a retiré de l'alloxane d'un produit de sécrétion du canal intestinal, en faisant usage pour cela du dialyseur de Graham. Abstraction faite de la circonstance que Liebig ne regarde pas comme impossible qu'un peu d'alloxane se soit introduit accidentellement dans ce liquide, on peut se demander si, après les faits ci-dessus rapportés, la présence de l'alloxane dans l'organisme est probable. Dans les parties du corps où il n'y a pas d'urée, rien ne s'opposerait, que je sache, à ce que de l'alloxane prenne naissance et persiste pendant quelque temps. Mais là où se rencontre de l'urée, comme dans le sang, l'urine, etc., l'alloxane, en supposant qu'elle se soit formée, pourra réagir sur cette urée, et donner pour produit de l'acide alluranique (ainsi que de l'acide alloxanique).

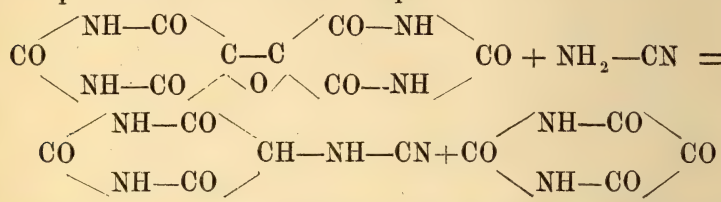
Alloxane et cyanamide. En solution aqueuse, ces deux matières n'agissent pas l'une sur l'autre (tandis qu'entre l'alloxane et l'aniline il paraît y avoir action).

Acide iso-urique. L'alloxantine et le chlorure d'ammonium donnent ensemble de l'uramile et de l'alloxane :



L'acide chlorhydrique ne prend aucune part à la réaction; malgré cela, on ne peut pas employer, au lieu de chlorure ammonique, de l'ammoniaque libre, parce que celle-ci réagit sur l'alloxane.

En regardant la cyanamide comme constituée simplement de cette manière: $NH^2 — CN$, on est conduit à rechercher si cette matière pourrait donner, en agissant sur l'alloxantine, de l'alloxane et un corps isomère avec l'acide urique:



La cyanamide, que j'ai employée pour cet objet, avait été préparée au moyen du bromure de cyanogène et de l'ammoniaque, et purifiée par de nombreuses cristallisations dans l'éther anhydre. L'alloxantine provenait de la décomposition de l'alloxane pure par le gaz sulfhydrique, et avait été également soumise à des cristallisations répétées. L'alloxantine ayant été dissoute dans une quantité aussi petite que possible d'eau bouillante, on ajouta un poids égal de cyanamide dissoute aussi dans très peu d'eau, et on fit bouillir vigoureusement. Bientôt il se précipita un corps pulvérulent, lourd, presque incolore, que je nommerai *acide iso-urique.*

I. 0,1856 gr. de cette matière a donné 0,2429 gr. d'acide carbonique et 0,045 gr. d'eau;
0,2331 gr. de matière a donné, à 15° et à 759 mm. B, 66 c. c. d'azote.

II. 0,2447 gr. de matière a donné 0,3175 gr. d'acide carbonique et 0,064 gr. d'eau.

III. 0,2309 gr. de matière a donné, à 12° et à 773,6 mm. B, 65 c. c. d'azote.

En 100 parties, cela revient à:

	I.	II.	III.	$C^5H^4N^4O^4$ exige:	Uramile $C^4H^5N^3O^3$ exige:
carbone	35,7	35,3	—	35,7	33,5
hydrogène	2,6	2,8	—	2,3	3,4
azote.	33,1	—	33,5	33,3	29,3

Au point de vue de la réaction qui donne naissance à ce corps, disons d'abord quelques mots de l'eau-mère. En faisant passer dans ce liquide un courant de gaz sulfhydrique, on y détermina la formation d'un dépôt de soufre, et le liquide filtré donna alors avec le chlorure ferrique et l'ammoniaque la réaction de l'alloxantine (*voir* plus loin), réaction qui ne se produisait pas dans l'eau-mère avant qu'elle eût été traversée par le gaz sulfhydrique. Il suit donc de là que toute l'alloxantine avait été décomposée, et qu'il s'était formé de l'*alloxane*. Le nitrate d'argent et l'ammoniaque, ajoutés à l'eau-mère, ne donnèrent aussi lieu à aucun dépôt d'argent, comme cela serait arrivé dans le cas de la présence de l'alloxantine; il apparut un beau précipité jaune d'argent-cyanamide, ce qui n'avait rien d'extraordinaire, attendu que la cyanamide avait été employée en excès. Effectivement, en chauffant l'eau-mère avec une nouvelle quantité d'alloxantine, il se forma de nouveau de l'acide iso-urique, qui toutefois était assez fortement coloré.

L'acide iso-urique est très peu soluble dans l'eau bouillante; cette solution possède une réaction acide faible. Il se dissout facilement dans une solution étendue de potasse. Lorsqu'à l'acide iso-urique on ajoute un peu d'eau, et ensuite de la lessive de potasse pour opérer la dissolution, l'acide chlorhydrique, versé goutte à goutte dans la liqueur, y produit un précipité *gélatineux*. Si la solution n'est pas trop diluée, la masse gélatineuse a assez de consistance pour qu'on puisse retourner le vase sans avoir à craindre qu'elle en sorte On rencontre donc ici la même particularité que présente une solution médiocrement étendue d'acide urique dans la potasse, lorsqu'on la précipite par l'acide chlorhydrique. En comparant, sous ce rapport, des solutions alcalines également concentrées d'acide urique et d'acide iso-urique, on ne constate aucune différence. Sous beaucoup d'autres rapports, les deux acides diffèrent d'ailleurs notablement. C'est ainsi que l'acide urique, précipité par l'acide chlorhydrique de sa solution dans la potasse, devient cristallin si on le soumet à l'ébullition, tandis que, dans les mêmes circonstances, la masse gélatineuse de l'acide

iso-urique prend seulement une consistance plus grande. Fait-on passer de l'acide carbonique à travers une solution alcaline d'acide iso-urique, rien ne se dépose; avec l'acide urique dissous dans la potasse, il apparaît au contraire, sous l'influence de l'acide carbonique, un précipité primitivement gélatineux et qui peu à peu devient cristallin (formation d'urate acide de potasse). Si l'on ajoute un peu d'eau à l'acide iso-urique, puis qu'on le dissolve au moyen d'une solution concentrée de potasse, dont on met un certain excès, on voit, dans le cas où le degré de concentration était suffisant, se déposer un sel, qui, redissous dans l'eau, donne par l'acide chlorhydrique un précipité de consistance primitivement gélatineuse. L'acide urique, traité de la même manière, donne aussi un dépôt de sel, l'urate neutre de potasse.

Comme l'acide iso-urique, différent en cela de l'acide urique, ne paraît pas former de sels acides peu solubles, on ne parvient pas à l'obtenir à l'état de sel en quantité suffisante pour une analyse, surtout parce que, sous l'influence des alcalis, l'acide iso-urique est rapidement décomposé. Par cette dernière propriété il se rapproche de l'uramile. Mais après que l'acide iso-urique et l'uramile, en solution potassique à peu près également concentrée, ont été *abandonnés pendant longtemps à eux-mêmes* (chacun dans un petit flacon muni d'un tube rempli de fragments de potasse, afin d'écarter l'acide carbonique), la différence entre les deux substances se manifeste très clairement. La solution de l'uramile donne alors, en effet, avec le réactif de Nessler, un précipité rouge-brunâtre, ce qui est, comme l'on sait, une des réactions de l'ammoniaque; la solution d'acide iso-urique, au contraire, fournit un précipité sensiblement incolore (comme c'est le cas pour la cyanamide et l'urée), même si la solution a été abandonnée à elle-même pendant des mois entiers.

L'acide iso-urique, avec l'aide d'une légère chaleur, se dissout dans les carbonates alcalins, en mettant de l'acide carbonique en liberté; l'uramile s'y dissout également, mais sans dégager de l'acide carbonique.

Une solution d'acide urique dans la potasse donne avec le

nitrate argentique un dépôt d'argent, comme le font aussi l'acide urique et l'uramile. L'acide iso-urique est oxydé très facilement par l'eau bromée, propriété qu'il partage avec l'acide urique et l'uramile. L'acide iso-urique s'oxyde plus facilement que l'acide urique, car il est attaqué par l'acide nitrique étendu, ce qui est aussi le cas de l'uramile.

L'acide urique donne avec l'eau bromée de l'alloxane et de l'urée :

$$C_4H_4N_4O_3 + 2\,Br + 2\,H_2O = 2\,HBr + C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2O.$$

Si l'acide iso-urique n'est pas polymère avec l'acide urique, il doit également donner avec l'eau bromée, outre l'alloxane, de l'urée.

Pour comparer sous ce rapport l'acide urique et l'acide iso-urique, ils furent traités dans des conditions à peu près identiques. A environ 1 gramme de chacun d'eux on ajouta un peu d'eau, puis de l'eau bromée jusqu'à ce que tout fût dissous ; on fit alors passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur, on filtra (le liquide filtré contenait dans les deux cas de l'alloxantine), on traita à la température ordinaire par de l'hydroxyde de plomb récemment précipité, jusqu'à ce que le liquide filtré ne renfermât plus que des traces de brome, on fit passer de nouveau un courant d'hydrogène sulfuré, on filtra, on réduisit par l'évaporation, enfin, après refroidissement, on ajouta de l'acide nitrique. Tant avec l'acide iso-urique qu'avec l'acide urique il se déposa du nitrate d'urée, ce qui n'avait pas lieu avec l'uramile, lequel fut traité de la même manière, parce que la possibilité existe, pour l'acide iso-urique, que de l'urée soit formée comme produit de décomposition de l'alloxane provenant de l'oxydation.

Alloxantine en présence de l'urée, de la dicyandiamide et de la mélamine. Comme la cyanamide peut se transformer en urée, en dicyandiamide et en mélamine, il était bon d'apprendre à connaître la manière dont ces substances se comportent en présence de l'alloxantine. A cet effet, on les a laissées agir sur l'alloxantine dans des conditions semblables à celles où l'acide iso-urique prend naissance. L'urée et l'alloxantine n'ont fourni aucune combinaison peu soluble. Quant à la mélamine, elle a décomposé l'alloxantine,

comme le prouvait la disparition de cette matière, la présence de l'alloxane et la formation d'une combinaison qui se déposa; celle-ci, toutefois, ne présentait par les caractères de l'acide isourique.

Cyanamide et oxalate d'éthyle. D'après M. Kolbe [1]), l'acide urique aurait pour formule de structure:

$$\begin{array}{l} CO - NH - CN \\ | \\ CH - HO \\ | \\ CO - NH - CN, \end{array}$$

c'est-à-dire, que ce serait de l'oxymaloncyamide ou de la tartroncyamide. Pour réaliser cette combinaison, différents moyens se présentent à l'esprit, par exemple, l'action réciproque du tartronate d'éthyle et de la cyanamide. Voulant apprécier jusqu'à un certain point cette méthode, j'ai étudié l'action de la cyanamide sur l'oxalate d'éthyle, préparé d'après l'excellent procédé de MM. Frankland et Duppa [2]). A la température ordinaire, la cyanamide ne se dissout pas sensiblement dans l'éther oxalique; elle s'y dissout, mais sans réagir, à la température du bain-marie; vers 100° — 110° la réaction commence. Des mélanges de 1 partie de cyanamide et 2 parties d'éther oxalique (I), et de 1 partie de cyanamide et 8 parties d'éther oxalique (II et III) furent chauffés dans une petite cornue, au bain d'huile, pendant plusieurs jours, I d'abord à la température de 110° — 120°, puis à 120° — 130°, II et III à la température de 100° — 110°; l'action terminée, la matière solide qui s'était déposée fut lavée avec de l'alcool absolu, jusqu'à ce que le liquide filtré ne manifestât plus avec le nitrate d'argent et l'ammoniaque la réaction de la cyanamide.

I. 0,1441 gr. de cette matière a donné 0,165 gr. d'acide carbonique et 0,0519 gr. d'eau.

II. 0,3406 gr. de matière a donné 0, 394 gr. d'acide carbonique et 0,121 gr. d'eau.

---

[1]) *J. f. pr. Ch. N. F.*, I, 134.

[2]) *Z. f. Ch.*, IX, 490.

III. 0,1321 gr. de matière a donné, à 10°,5 et à 762,25 mm. B., 60,5 cc. d'azote.

Calculés en 100 parties, ces résultats reviennent à:

	I.	II.	III.
carbone	31,2	31,5	—
hydrogène	4,0	3,9	—
azote	—	—	54,9

Le corps obtenu possède une couleur jaune pâle et est insoluble dans l'eau à la température ordinaire. A la chaleur de l'ébullition, il est décomposé par l'eau, et plus rapidement par les acides étendus, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. On peut le chauffer jusqu'à 109° sans qu'il éprouve de décomposition sensible; à une température plus élevée, il ne fond pas, mais laisse pour résidu une matière brun-jaunâtre, brûlant difficilement, à la manière du pseudo-mellon; dans le récipient, on trouve pour produits de distillation sèche l'eau, l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique. Ces produits sont conformes à ceux que devrait donner la *formmélamide* dont la composition est:

carbone	31,1
hydrogène	3,8
azote	54,5

et qui pourrait prendre naissance de cette manière:

$$\begin{array}{l} CO-C_2H_5O \\ | \\ CO-C_2H_5O \end{array} + 3(NH_2-CN) = CO.2C_2H_5O + \begin{array}{c} N=C-NH_2 \\ | \quad\; | \\ N-C-NH-COH \\ | \quad\; | \\ N=C-NH_2 \end{array}$$

La couleur jaune clair est assez inattendue pour une formmélamide; peut-être que le groupe NH — COH est transformé en un autre, par exemple, en N — CH — OH.

La réaction serait certainement plus simple s'il se formait de la monoxalyldimélamide:

$$\begin{array}{l} CO-C_2H_5O \\ | \\ CO-C_2H_5O \end{array} + 6(NH_2-CN) = 2(C_2H_5.HO) +$$

$$\begin{array}{ccccccccccc} N & = & C & - & NH_2 & & & & NH_2 & - & C & = & N \\ | & & | & & & & & & & & | & & | \\ N & - & C & - & NH & - & CO & - & CO & - & NH & - & C & - & N \\ | & & | & & & & & & & & | & & | \\ N & = & C & - & NH_2 & & & & NH_2 & - & C & = & N \end{array}$$

cette matière exigerait toutefois:

carbone	31,3
hydrogène.	3,2
azote	54,9,

et d'ailleurs, en faisant agir les alcalis sur le corps jaune, je n'ai pas obtenu l'acide oxalique pour produit de la décomposition.

Alloxane. A une solution de 5 gr. d'alloxane (purifiée par des cristallisations répétées) on ajouta celle de 8 gr. de nitrate d'argent, puis le mélange fut rendu alcalin au moyen de l'ammoniaque. Il se forma un précipité incolore, qui, lavé à l'eau, pétri à l'aide d'une spatule en un petit gateau, enveloppé dans du papier à filtre et exposé à l'air par un temps d'été très chaud, se dessécha rapidement en une masse ayant la *dureté de la pierre* et qui n'était un peu colorée qu'à la surface. C'est seulement de cette manière que j'ai réussi, et encore exceptionnellement, à obtenir l'argent-alloxane sans coloration sensible.

0,9873 gr. de cette matière a donné 0,4553 gr. d'acide carbonique et 0,097 gr. d'eau;

0,8157 gr. de matière a donné par calcination 0,447 gr. d'argent.

En 100 parties, cela revient à:

		$C_4Ag_2N_2O_4 + 2H_2O$ exige:
carbone . . .	12,5	12,2
hydrogène .	1,0	1,0
argent. . . .	54,7	55,0

Lorsque l'argent-alloxane est mise en suspension dans l'eau et décomposée par l'acide sulfhydrique, il se forme de l'alloxantine. Chauffée à 120°, elle laisse dégager de l'eau, dans la proportion de 4,2 pour cent, ce qui correspond à 1 mol. H_2O (exigeant

4,5 pour cent). A une température plus élevée, la décomposition s'opère peu à peu et la matière se colore. L'argent-alloxane fraîchement précipitée peut être bouillie avec l'eau sans éprouver de décomposition sensible. Elle est soluble dans l'ammoniaque. Une solution d'argent-alloxane est précipitée par l'acétate basique de plomb; le précipité se redissout dans un excès du réactif.

Il résulte donc de ce qui précède, que dans l'alloxane, tout comme dans l'acide parabanique, l'hydrogène peut être remplacé par un métal.

L'alloxane est aussi précipitée par le nitrate mercurique, comme on pouvait l'attendre d'un produit de substitution de l'urée.

De l'argent-alloxane fut préparée pour essayer si elle ne conduirait pas à la formation de l'acide amalique ou tétraméthylalloxantine. Déjà à la température ordinaire l'iodure de méthyle réagit sur l'argent-alloxane. Après que l'action est terminée, l'alcool extrait du produit un corps doué d'une belle couleur rouge, qui reste sous forme d'une masse sirupeuse lorsque l'alcool est évaporé. Cette masse est soluble dans l'eau; la solution étant traitée par l'acide sulfhydrique, il se sépare un peu de soufre, mais, ni avant ni après la filtration, la solution ne laisse déposer un corps cristallin, et elle renferme tout au plus des traces d'une matière donnant, comme l'alloxantine, une coloration bleue sous l'influence du chlorure ferrique et de l'ammoniaque.

On sait que l'alloxane peut être dissoute à la température ordinaire dans l'acide nitrique concentré sans éprouver de décomposition. Au point de vue de la synthèse de dérivés de l'acide urique, il était utile de savoir si l'alloxane résiste aussi à l'action de l'acide sulfurique. Des cristaux d'alloxane furent donc mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire; peu à peu la dissolution s'opéra, sans coloration du liquide. Lorsque cette solution est versée dans l'alcool, il se produit un précipité gélatineux incolore; dans l'eau, on obtient un précipité grenu, qui est soluble dans l'eau chaude, et cette solution ne paraît plus renfermer d'alloxane, car l'acide sulfhydrique n'y donne pas lieu à un dépôt de soufre.

Quand l'alloxane est soumise aux actions réductrices, elle se transforme d'abord en alloxantine, puis en acide dialurique. Avec une solution concentrée d'acide iodhydrique dans l'eau, la réduction en alloxantine se fait déjà à la température ordinaire, celle en acide dialurique demande l'aide de la chaleur; la réduction à l'état d'acide barbiturique ne s'observe pas.

Une dernière propriété que je mentionnerai au sujet de l'alloxane, c'est que si l'on chauffe des cristaux de cette substance jusqu'à 150° — 160°, de manière à les priver de leur eau de cristallisation, et qu'ensuite on dissolve la matière dans l'eau, elle cristallise quelquefois sous forme de tables, comme le fait aussi l'acide parabanique.

Une réaction de l'alloxantine et de l'acide dialurique. Lorsqu'à une solution d'alloxantine, on ajoute un peu de chlorure ferrique et ensuite de l'ammoniaque, on voit apparaître une magnifique coloration bleue; avec un sel ferreux la réaction ne se produit pas. L'acide chlorhydrique décompose la combinaison bleue, mais celle-ci se reproduit sous l'influence de l'ammoniaque. Chauffée, la solution bleue se décompose lentement, même en présence d'un excès d'ammoniaque. L'acide dialurique se comporte tout comme l'alloxantine.

L'alloxane, traitée par le sulfate ferreux et l'ammoniaque, donne également une combinaison bleue. Selon toute apparence, l'alloxane est d'abord changée en alloxantine, et, comme conséquence de cette réduction, il se forme un peu de sulfate ferrique, qui, en présence de l'ammoniaque, donne de l'hydroxyde ferrique; enfin, celui-ci s'unit à l'alloxantine, laquelle produit de même une combinaison colorée, en bleu violet, avec la baryte. Dans le mélange de l'acide dialurique avec le chlorure ferrique et l'ammoniaque, il commence aussi sans doute par se former de l'alloxantine, laquelle entre alors en combinaison avec l'hydroxyde ferrique. La coloration bleue qui, dans les conditions susdites, s'observe avec l'alloxantine, l'acide dialurique et l'alloxane, paraît donc dépendre de la formation d'une combinaison entre l'alloxantine et l'hydroxyde ferrique.

Acide parabanique et acide iodhydrique. Quand on chauffe

l'acide parabanique avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique, il ne s'opère pas de réduction, mais de l'acide oxalique prend naissance, suivant l'équation :

$$CO\begin{cases}NH-CO\\NH-CO\end{cases} + 2\,H_2O = NH_2-CO-NH_2 + \begin{matrix}CO-OH\\CO-OH\end{matrix}$$

Uramile et eau iodée. Déjà à la température ordinaire il se forme de l'alloxane, de cette manière :

$$CO\begin{cases}NH-CO\\NH-CO\end{cases}CH.\,NH_2 + 2\,I + H_2O = CO\begin{cases}NH-CO\\NH-CO\end{cases}CO + 2\,HI + NH_3$$

Acide mycomélique et acide nitrique. A raison de l'origine et des propriétés de l'acide alluranique, j'ai été conduit à examiner si l'acide mycomélique donnerait par oxydation un dérivé de l'acide urique. Tout ce que j'ai pu constater, c'est qu'il se forme en pareille circonstance un corps cristallin incolore, qui n'est ni l'alloxane ni l'acide parabanique.

Acide urique. On sait que l'acide urique, en contact avec une solution peu concentrée de potasse, s'y dissout à l'état d'urate neutre de potasse. Si, au contraire, la solution renferme beaucoup de potasse libre, presque tout le sel se dépose sous forme de cristaux ; toutefois, il en reste encore trop en solution pour qu'on puisse fonder sur cette propriété un procédé de dosage de l'acide urique.

De l'acide urique, en suspension dans l'eau, est resté à la température ordinaire soumis pendant plusieurs mois à l'influence de l'iode sans manifester de traces appréciables d'oxydation. Selon M. Würtz [1]), une oxydation lente aurait lieu dans ce cas.

Sur la préparation de quelques corps dérivés de l'acide urique. Alloxane. L'acide urique s'extrait de préférence des excréments de serpents, d'après la méthode de M. Delffs. Pour préparer l'alloxane, on met dans un vase cylindrique environ 220 parties d'acide nitrique rouge fumant, puis on y ajoute *peu à peu* 40 parties d'acide urique. Le vase est couvert d'un entonnoir à travers

[1]) *Les Mondes*, t. XXXIII, p. 100 ; 1874.

lequel passe un thermomètre. Après chaque addition d'une petite quantité d'acide urique, on attend, avant de continuer, que la température, qui s'était un peu élevée, soit revenue au point primitif. Lorsque l'oxydation de l'acide urique est effectuée, ce qui exige beaucoup d'heures, on filtre l'alloxane brute sur de l'asbeste, puis on la débarrasse autant que possible de l'eau mère en la déposant sur du *papier à filtre* (non sur une brique) qu'on change fréquemment. L'alloxane brute est ensuite purifiée par voie de cristallisation. A l'eau mère on ajoute une nouvelle quantité d'acide nitrique fumant, jusqu'au repère tracé sur le vase (et correspondant aux 220 parties d'acide nitrique employées dans la première opération), puis de nouveau 40 parties d'acide urique, etc. Il convient, toutefois, de ne pas faire servir trop souvent la même eau mère, mais, après l'avoir utilisée environ trois fois, de recommencer avec de l'acide nitrique fumant pur de tout mélange.

En suivant cette méthode, on peut obtenir à peu près la quantité théorique d'alloxane; je n'ai observé ni la formation de l'acide parabanique, ni celle de l'acide oxalique.

Acide mycomélique. Une très bonne méthode de préparation de ce corps, est d'ajouter de l'ammoniaque à une solution aqueuse d'alloxane, puis de placer ce mélange sous un exsiccateur à côté de la chaux vive. Après beaucoup de semaines, le tout est resséché en une masse dure et de couleur rouge, qui, dissoute dans l'eau bouillante et décomposée par l'acide chlorhydrique, donne environ la quantité théorique d'acide mycomélique.

Acide uroxanique. D'après Strecker [1]) (voir aussi Städeler [2]), l'acide urique, sous l'influence de la potasse en solution aqueuse, se transforme de cette manière en acide uroxanique:

$$C^5H^4N^4O^3 + O + 2H^2O = C^5H^8N^4O^5.$$

Pour préparer l'acide uroxanique, de l'acide urique fut dissous dans une lessive faible de potasse, puis la solution exposée à l'air, en la préservant du contact de l'acide carbonique; lorsque

1) *Ann., Ch. Pharm.*, CLV, p. 177.
2) *Ann. Ch. Pharm.*, LXXX, p. 119.

tout l'acide urique fut décomposé, j'acidifiai la solution avec de l'acide acétique, et ajoutai ensuite un peu d'alcool, ce qui détermina un dépôt d'*uroxanate de potasse*. Strecker obtenait la déposition de ce sel par le refroidissement de la solution primitive (sans acide acétique ni alcool).

Après la mort de Strecker, un de ses élèves, M. Medicus, a publié un travail entrepris par Strecker et poursuivi par M. Medicus lui-même [1]). Le résultat essentiel de ces recherches est que, lorsque l'acide urique dissous dans la potasse est abandonné à l'air exempt d'acide carbonique, jusqu'à ce que l'acide urique soit décomposé, l'acide acétique donne lieu au dépôt du sel potassique d'un nouvel acide: $C^4H^5N^3O^4$, appelé par Strecker acide *oxonique*. M. Medicus aurait en outre obtenu une fois la combinaison potassique d'un autre corps, la *glyoxalylurée* $C^3H^4N^2O^3$, que Strecker avait dérivée de l'acide oxonique.

D'après cela, il est nécessaire de faire connaître plus en détail la marche que j'ai suivie pour préparer l'acide uroxanique, comme il a été dit ci-dessus. Pour cette préparation, je me suis servi d'acide urique extrait d'excréments de serpents d'après la méthode de M. Delffs. Dans une première expérience, on ajouta à l'acide urique d'abord de l'eau, puis un excès de solution de potasse; le liquide fut introduit dans un petit flacon muni d'un tube rempli de fragments de potasse, pour empêcher l'accès de l'acide carbonique. Au bout de trois mois l'acide urique était décomposé. On ajouta alors lentement de l'acide acétique à la solution jusqu'à réaction franchement acide, et ensuite un peu d'alcool. Bientôt il se sépara une masse gélatineuse, qui, lavée sur un filtre avec de l'alcool (à 90 pour cent), puis séchée entre des doubles de papier à filtre, formait une substance d'un bel éclat soyeux, qui présentait les caractères de l'uroxanate de potasse.

Dans une opération subséquente, les matières furent mélangées en proportion connue, quoique toujours arbitraire. On prit 100 gr. d'acide urique, auxquels on ajouta 1200 c. c. d'eau et 310 gr.

---

[2]) *Ann. Ch. Pharm.*, CLXXV, p. 200.

d'une solution de potasse ayant une densité de 1,34; la liqueur fut mise dans un flacon disposé comme précédemment. Après une demi-année d'exposition à l'air (c'était en hiver), l'acide urique n'avait pas éprouvé de décomposition sensible, et il s'était déposé un peu d'urate de potasse. On ajouta de nouveau à cette liqueur 1200 c. c. d'eau et 310 gr. de la même solution de potasse. Une partie relativement petite (A) du mélange fut mise à part pour un autre usage (voir plus loin). Au bout de cinq mois environ, l'acide urique était décomposé. La solution fut alors acidifiée franchement par l'acide acétique; ensuite on ajouta de l'alcool, d'abord en petite quantité pour isoler un corps spécial, qui ne se dépose qu'en faible proportion, puis, après filtration, en quantité plus grande, jusqu'à ce que l'alcool ne produisît plus de précipité. De cette manière, il fut obtenu environ 40 gr. de sel. Ce sel était bien réellement de l'uroxanate de potasse, car il cristallisait en lamelles brillantes, assez solubles dans l'eau à la température ordinaire, et cette solution donnait par l'acide chlorhydrique (non par l'acide acétique) un précipité lourd et cristallin, sans aucune production d'acide carbonique, tandis que ce gaz se dégageait en abondance lorsque le précipité était chauffé avec l'eau, — toutes propriétés de l'acide uroxanique. Pour lever tous les doutes, il a été fait avec ce sel (pris, à dessein, sans nouvelle cristallisation) un dosage du potassium:

0,3235 gr. de matière a donné 0,1215 gr. de carbonate de potasse, revenant, en 100 parties, à:

	trouvé.	Städeler.	Strecker.
potassium. . . .	21,2	21,8	21,6; 21,5

Eu égard à ce qu'ont trouvé MM. Strecker et Medicus, ce résultat ne laisse pas d'offrir quelque intérêt. Même avec la loupe, je n'ai pu découvrir d'aiguilles d'oxonate potassique ou de glyoxalylurée potassique; il n'y avait que des lamelles d'uroxanate de potasse. Selon toute probabilité, MM. Strecker et Medicus auront opéré dans d'autres conditions que moi.

J'ai dit, plus haut, qu'une partie (A) de la solution d'acide

urique dans la potasse avait été mise en réserve. Cette fraction était destinée à vérifier par une expérience directe :

1°. si dans la formation de l'acide uroxanique aux dépens de l'acide urique il y absorption d'oxygène, comme le prétend M. Strecker, ou seulement fixation d'eau, comme le veut M. Städeler ; et 2°. si, en l'absence d'oxygène, une autre combinaison prend naissance.

Pour cela, un tube de verre fut rempli presque entièrement de la solution en question, puis scellé à la lampe. Au bout de cinq mois, — alors que dans la partie principale de cette même solution, exposée à l'influence de l'air privé d'acide carbonique, l'acide urique était complétement décomposé (voir ci-dessus), — on trouva, en ouvrant le tube, que l'acide urique y était resté tout à fait inaltéré.

Il suit de là qu'il y a réellement de l'oxygène absorbé lorsque l'acide urique se convertit en acide uroxanique, et qu'à l'abri du contact de l'air, par conséquent de l'oxygène, il ne se forme aucune autre combinaison. Le concours de l'oxygène est donc nécessaire pour que l'acide urique puisse fixer de l'eau dans sa molécule.

NOTE SUR LA

TORSION D'UN CYLINDRE ELLIPTIQUE,

PAR

A. EECEN.

Prenons pour axes des coordonnées un système rectangulaire, où l'axe des z coïncide avec l'axe du cylindre, et les axes des x et des y avec les axes de la section elliptique. Plaçons l'origine au point maintenu fixe, dans la section supérieure. Soient, en outre, u, v et w les déplacements d'un point arbitraire, ayant pour coordonnées x, y et z; m et n les axes de la section; q l'aire de cette section, C' le moment de torsion des forces extérieures, b une constante dépendant de la nature du corps tordu, T_1 et T_2 les composantes des forces élastiques [1]); les formules relatives à la torsion seront:

$$\begin{aligned} u &= -\frac{m^2+n^2}{m^2n^2q}\cdot\frac{C'}{b}\,yz \\ v &= \frac{m^2+n^2}{m^2n^2q}\cdot\frac{C'}{b}\,zx \\ w &= -\frac{m^2-n^2}{m^2n^2q}\cdot\frac{C'}{b}\,xy \end{aligned} \qquad \begin{aligned} T_1 &= \frac{2\,C'x}{m^2q} \\ T_2 &= -\frac{2\,C'y}{n^2q} \end{aligned} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Pour l'angle θ, dont une section quelconque, située à la distance z du plan des xy, a été déviée de la position primitive, on obtient facilement, en ayant égard aux expressions u et v:

---

[1]) Voyez, au sujet de ces grandeurs, ma Dissertation: *Over de torsie van een elliptischen cylinder.*

$$\theta = \frac{m^2 + n^2}{m^2 n^2 q} \cdot \frac{C'}{b} z \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

et pour celui dont a été déviée la face terminale:

$$\theta = \frac{m^2 + n^2}{m^2 n^2 q} \cdot \frac{C'}{b} l \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

l étant la longueur du cylindre. La rotation a lieu dans le sens qui conduit de l'axe des x positifs à l'axe des y positifs.

Pour la valeur du moment de rotation C' on trouve:

$$C' = b \frac{m^2 n^2 q}{m^2 + n^2} \cdot \frac{\theta}{l} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Si la section elliptique devient une section circulaire de rayon r, de sorte qu'on a $m = n$ et $q = \pi r^2$, les deux dernières formules prennent la forme:

$$\theta = \frac{2}{b} \cdot \frac{C' l}{\pi r^4} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

$$C' = \frac{b}{2} \cdot \frac{\theta}{l} \pi r^4 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

C'est sous cette forme que les grandeurs θ et C' sont toujours données dans les traités de physique. On voit, toutefois, que ces formules se rapportent seulement au cas de la section circulaire, et sont par conséquent loin d'être générales.

Les coordonnées primitives d'un point quelconque étant x, y, z, elles deviennent, après que les forces extérieures ont agi:

$$\begin{aligned} x' &= x + u \\ y' &= y + v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7) \\ z' &= z + w \end{aligned}$$

Si entre ces trois équations on élimine z, en supposant que x et y soient constants, on obtient le lieu géométrique de tous les points qui étaient situés originairement sur une ligne droite parallèle à l'axe du cylindre, ou à l'axe des z. Cette élimination est très facile à exécuter. En effet, les expressions u, v, w sont de très petites grandeurs; on ne commet donc qu'une erreur d'ordre supérieur en remplaçant dans u et v la grandeur z par

z'. Désignons par u', v' les expressions u, v après que z y a été remplacé par z', le lieu géométrique cherché devient alors

$$\begin{aligned} x' &= x + u' \\ y' &= y + v' \end{aligned} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

Si, au lieu d'éliminer z dans les équations (7), on y élimine au contraire les variables x et y, en supposant z constant, on obtient l'équation de la section tordue. Appelant maintenant w' l'expression w dans laquelle x et y ont été remplacés par x' et y', cette équation devient:

$$z' = z + w' \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

En effectuant cette dernière élimination, on obtient

$$z' = z - \frac{m^2 - n^2}{m^2 n^2 q} \cdot \frac{C'}{b} x' y' \ldots\ldots\ldots (10)$$

équation qu'on reconnaît être celle d'un paraboloïde hyperbolique. Si l'on y fait $m = n$, ce qui transforme la section elliptique en section circulaire, l'équation elle-même se change en cette autre, plus simple,

$$z' = z \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

qui est l'équation de la section plane elle-même. Dans ce cas, mais *dans aucun autre*, la section plane primitive reste encore plane après la torsion: le déplacement dans la direction de l'axe des z devient donc partout nul. Cela ressort aussi immédiatement de l'équation (1), car, en y faisant $m = n$, on voit que w, déplacement dans la direction de l'axe des z, s'annule spontanément. L'opinion antérieure, suivant laquelle cette propriété de rester plane appartiendrait à toute section quelconque, est donc manifestement une erreur.

Dans l'expression des forces élastiques

$$T_1 = \frac{2\,C'x}{m^2 q} \text{ et } T_2 = -\frac{2\,C'y}{n^2 q} \ldots\ldots\ldots (12)$$

n'entre pas la constante b; la nature du corps tordu n'a donc aucune influence sur la grandeur de ces forces. La coordonnée z n'y entre pas non plus: les forces élastiques, ainsi que leur ré-

sultante, sont par conséquent constantes pour tous les points pour lesquels x et y ne varient pas. Ces points sont situés sur une parallèle à l'axe du cylindre.

L'expression de la résultante devient:

$$R = \frac{2\,C'}{q}\sqrt{\frac{x^2}{m^4} + \frac{y^2}{n^4}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

ou, en substituant les relations connues $x = m \cos \varphi$, $y = n \sin \varphi$,

$$R = \frac{2\,C'}{q}\sqrt{\frac{\cos^2\varphi}{m^2} + \frac{\sin^2\varphi}{n^2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

De la forme de la résultante R en (13), on déduit facilement qu'elle devient plus grande à mesure que x et y croissent dans le même rapport, c'est-à-dire, le long d'une droite allant du centre à la circonférence. Les points les plus affectés doivent donc être cherchés à la surface du cylindre.

En différentiant la dernière équation, dans l'hypothèse que R devienne un maximum, on obtient:

$$\cos \varphi . \sin \varphi = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

équation à laquelle il est satisfait par $\cos \varphi = 0$, ce qui a lieu à l'extrémité du petit axe, et par $\sin \varphi = 0$, ce qui correspond à l'extrémité du grand axe. Dans le premier cas on obtient $R_1 = \frac{2\,C'}{q\,n}$, et dans le second $R_2 = \frac{2\,C'}{q\,m}$. Mais comme on a $m > n$, on aura $R_1 > R_2$, et par conséquent l'extrémité du petit axe sera, dans chaque section, le point pour lequel la tension atteint sa valeur maximum. S'il y a danger de discontinuité, celle-ci se manifestera en premier lieu à la surface du cylindre, savoir, *simultanément* tout le long d'une génératrice, lieu géométrique de toutes les extrémités des petits axes des différentes sections.

Ce résultat n'est pas non plus conforme à la théorie ordinaire. Celle-ci dit, en effet, que ce sont les points les plus éloignés de l'axe de torsion qui éprouveront l'effet le plus considérable.

RÉACTION DU SULFITE D'AMMONIAQUE

SUR LA

NITROBENZINE,

PAR

J. A. ROORDA SMIT.

La réaction du sulfite d'ammoniaque sur les combinaisons nitrées a été essayée pour la première fois par Piria, qui soumit la nitronaphtaline à l'influence de ce sel. (Piria, *Sull azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina* Pisa 1858, et aussi dans *Ann. Ch. Pharm.* LXXVIII 31).

La nitronaphtaline fut dissoute dans l'alcool, puis mélangée avec une solution aqueuse de sulfite d'ammoniaque, et ce mélange fut chauffé au bain-marie, avec addition de carbonate d'ammoniaque pour maintenir une réaction alcaline. Piria obtint de cette manière les sels ammoniacaux de deux acides isomères, l'acide thionaphtamique et l'acide naphtionique, répondant tous deux à la formule empirique $C_{10}H_{12}N_2SO_3$.

Laurent démontra que l'acide naphtionique était de l'acide amidonaphtylsulfureux; en faisant agir l'acide sulfurique sur la nitronaphtaline, il avait obtenu l'acide naphtylsulfureux nitré, et à l'aide de celui-ci, par la substitution du groupe NH_2 à NO_2, un acide amidonaphtylsulfureux, identique avec l'acide naphtionique de Piria (Laurent, *Compt. rend.* XXXI, 537).

L'acide thionaphtamique a une autre constitution, savoir,

$C_{10}H_7$. NH. SO_3H, l'acide naphtionique étant représenté par la formule $C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$.

La différence est donc, que dans l'acide thionaphtamique il n'y a qu'une seule chaîne latérale (NH. SO_3H) unie au noyau naph talique, tandis que l'acide naphtionique possède deux de ces chaînes, NH_2 et SO_3H.

Plus tard, la réaction du sulfite d'ammoniaque sur les corps nitrés a été appliquée par MM. Carius et Hilkenkamp aux dérivés nitrés de la série benzolique.

M. Hilkenkamp (*Ann. Ch. Parm.*, XCV, 86) a dissous de la nitrobenzine dans l'alcool absolu, et y a ajouté, pour 1 molécule de la combinaison nitrée, 3 molécules de sulfite d'ammoniaque à l'état solide. Il a ensuite chauffé au bain-marie pendant 6 ou 7 heures, en maintenant la réaction alcaline par l'addition de carbonate d'ammoniaque, et en reversant sans cesse sur les matières réagissantes les produits ammoniacaux distillés. La masse ayant alors été séparée par la filtration du sulfate d'ammoniaque déposé, la dissolution alcoolique laissa cristalliser des aiguilles et des lamelles. Les aiguilles étaient le sel ammoniacal de l'acide sulfanilique C_6H_5. NH. SO_3NH_4; quant aux lamelles, M. Hilkenkamp suppose qu'elles consistaient en la combinaison $C_6H_4 \begin{cases} NH.\ SO_2NH_4 \\ NH.\ SO_3NH_4 \end{cases}$.

Il fonde cette supposition sur la circonstance que la nitrobenzine employée n'était pas chimiquement pure, mais contenait de la dinitrobenzine.

Les résultats obtenus par M. Carius (*Zeitschr. f. Chemie*, 1861, 638) diffèrent un peu des précédents. Ce chimiste a traité le nitrobenzol, le nitrotoluol, etc. par le sulfate d'ammoniaque solide, en ajoutant aussi du carbonate d'ammoniaque durant l'opération. Il a obtenu les sels ammoniacaux des acides disulfaniliques:

$$C_6H_5N \begin{cases} SO_3NH_4 \\ SO_3NH_4 \end{cases} \quad C_6H_4CH_3N \begin{cases} SO_3NH_4 \\ SO_3NH_4 \end{cases} \text{ etc.}$$

Son alcool n'était pas absolu, et il n'a pas veillé avec autant de soin que M. Hilkenkamp à ce que la réaction fût toujours alcaline.

A cause de ce défaut d'accord, j'ai voulu répéter la réaction de Piria, Carius et Hilkenkamp.

J'avais obtenu ma nitrobenzine par la distillation de la nitrobenzine du commerce; la distillation ne fut pas poussée au-delà de la moitié de la masse primitive, pour prévenir l'explosion de la dinitrobenzine qui pouvait se trouver en mélange.

Le sulfite d'ammoniaque fut préparé en conduisant SO^2 et NH^3 humides dans l'alcool absolu. Cette méthode (de Muspratt) est la seule bonne pour obtenir ce sel pur. Si l'on fait passer trop de SO^2, le sulfite acide se dissout dans l'alcool, mais on peut le précipiter en faisant arriver NH^3 en plus grande abondance. Le sel ainsi préparé fut conservé sous une couche d'alcool absolu, pour le préserver du contact de l'air et par conséquent de l'oxydation; il ne contenait pas trace de sulfate.

60 grammes de nitrobenzol et 170 grammes de sulfite d'ammoniaque, — c'est-à-dire, 1 molécule du premier pour 3 molécules du second, — additionnés de 1 litre d'alcool absolu, furent chauffés au bain-marie, dans un matras à réfrigérant ascendant. Pour maintenir la réaction alcaline, j'ajoutais du carbonate d'ammoniaque. Mais celui-ci, qui se dissocie fortement à cette température, se déposait à l'état cristallin dans le réfrigérant, qu'il finissait par obstruer. Pour remédier à cet inconvénient, je plaçai sur le matras un ballon-allonge d'environ 1 litre de capacité, auquel étaient adaptés deux réfrigérants, qu'on enlevait tour à tour pour les débarrasser du dépôt de carbonate d'ammoniaque.

Après avoir ainsi chauffé pendant 2 jours, je constatai qu'il y avait encore une quantité notable de nitrobenzine dans la masse réagissante. Après 4 jours d'application de la chaleur, toute la nitrobenzine avait disparu. Le liquide, séparé par le filtre du sulfate d'ammoniaque déposé, fut alors abandonné à la cristallisation.

Une autre préparation eut lieu d'après la méthode de Carius. La réduction de la nitrobenzine, dans ce cas, s'acheva un peu plus vite.

Dans une troisième opération, je pris un petit excès de nitrobenzine, et suivis de nouveau, quant au reste, la méthode de Hilkenkamp.

Toutes ces opérations me donnèrent des cristaux ; en conduisant la réaction suivant la méthode de Hilkenkamp, je n'observai que des lamelles indistinctes. Au sujet de ces préparations, je remarquerai seulement encore qu'un léger excès de nitrobenzine est avantageux sous le rapport de la production de sulfanilate.

Tous ces cristaux étaient un peu colorés, et ceux de la troisième opération étaient encore souillés de nitrobenzine adhérente et non décomposée. Cette coloration et cette nitrobenzine leur furent enlevées en les séchant sur une assiette de terre poreuse et les humectant à différentes reprises avec un peu d'alcool. Ensuite, les produits des diverses opérations furent soumis, chacun séparément, à une nouvelle cristallisation. Après ces traitements, qui nécessairement occasionnaient des pertes, je ne pouvais pas espérer conserver beaucoup de matière. La quantité des cristaux purs était en effet assez petite, et comme en ce moment il m'était impossible de donner plus de temps à ce travail, je mêlai les cristaux provenant des trois préparations, et cela avec d'autant moins de scrupule que la forme et l'aspect étaient les mêmes pour tous, même pour ceux préparés par la méthode de Carius.

Le produit ainsi obtenu, qui aurait dû être un mélange de sulfanilate et de disulfanilate d'ammoniaque, ayant été soumis à l'analyse, a donné des résultats qui s'accordent exactement avec la formule $C_6H_5.NH.SO_3NH_4$.

I.	0,3076 gr.	ont	donné	0,4267 gr. CO_2	et	0,1559 gr. H_2O.		
II.	0,2946 „	„	„	0,4061 „	„	„	0,1417 „	„
III.	0,1069 „	„	„	0,1310 gr. $BaSO_4$				
IV.	0,1422 „	„	„	25 c.c. N ($B = 760$, $t = 17°$)				

De ces chiffres, on tire :

	I.	II.	III.	IV.
C	37,61	37,59	—	—
H	5,21	5,38	—	—
S	—	—	16,74	—
N	—	—	—	14,5

La formule $C_6H_5.NH.SO_3NH_4$ (Hilkenkamp) demande:

C	37,89	pour cent
H	5,26	„ „
S	16,84	„ „
N	14,73	„ „

tandis que la formule $C^6H^5N \begin{cases} SO_3NH_4 \\ SO_3NH_4 \end{cases}$ (Carius) exige:

C	27,3	pour cent
H	4,99	„ „
S	22,3	„ „
N	14,6	„ „

Le produit obtenu par moi confirmait donc entièrement la première de ces deux formules.

J'ai, en outre, essayé de modifier la réaction de Piria sur la nitronaphtaline, en employant le sulfite d'ammoniaque solide, au lieu de sa dissolution. Dans ces conditions, les matières agissaient bien l'une sur l'autre, mais la réaction ne s'effectuait pas avec autant de régularité et de rapidité que lorsqu'on suit la méthode originale de Piria.

J'ai aussi trouvé que le phénylsulfanilate d'ammoniaque, chauffé avec une solution concentrée de potasse, est décomposé et donne lieu à la formation d'aniline; cette réaction est analogue à celle observée par Piria, qui, en traitant le thionaphtamate d'ammoniaque par la chaux, a obtenu de la naphtylamine.

Provisoirement, je n'ai pas fait d'autres recherches dans cette direction.

NOTE

SUR LA CULTURE DU QUINQUINA A JAVA,

PAR

K. W. VAN GORKOM.

Une crainte assez répandue, — le Dr. Howard, à Londres, a encore écrit dernièrement un long mémoire à ce sujet, — c'est que les quinquinas propagés de semis ne fournissent des plants moins riches en quinine, ou, en général, moins riches en alcaloïdes.

Bien que cette crainte ne puisse pas encore être démentie formellement, l'expérience acquise jusqu'à ce jour ne nous a pourtant pas non plus donné le droit de nourrir de pareilles appréhensions.

Nous avons déjà été à même d'examiner plusieurs générations de plants de quinquina *pahudiana* et *succirubra*, obtenus de semis, et nous n'avons pu constater aucun changement dans la richesse en alcaloïdes. L'étude continue de nos nombreuses variétés de *calisaya* a donné, il est vrai, des résultats très divergents, mais, comme l'origine des pieds et l'histoire des plantes mères nous étaient imparfaitement connues, nous ne pouvions raisonnablement en tirer de conclusions positives. Les différences devront sans doute être mises sur le compte, en partie de la diversité des méthodes analytiques employées, en partie de la grande variété des types de *calisaya*.

Au mois de décembre 1865 nous avons reçu, sons le nom de

calisaya, des graines d'Amérique, envoyées par M. Ledger. Dans la seconde moitié de 1872, j'ai pu faire examiner pour la première fois des écorces de cette espèce, et elles nous ont frappé par une proportion extraordinairement élevée de quinine, proportion qui variait de 5 à 10 pour cent. Depuis lors, il a été récolté près de 4000 kilogrammes de cette écorce *ledgeriana*, et, parmi les fabricants, il n'y a qu'une voix sur son excellente qualité.

Au moins 40 arbres, portant des fleurs et âgés de 7—8 ans, ont été soumis à l'analyse chimique et enregistrés avec soin. Plus de 70000 rejetons en ont été obtenus par voie de semis, et dans quatre ans nous serons pleinement à même d'examiner rigoureusement quelle valeur peut avoir la crainte rappelée ci-dessus. Les *ledgeriana* se distinguent par une fleur très petite, d'un blanc pur, et par un fruit ovale, très petit. La forme des feuilles n'est *pas* caractéristique, car on trouve, souvent sur le même individu, des feuilles de formes et de grandeurs différentes. Quelques pieds ont une feuille qui est colorée en brun châtain pur à la face inférieure. Les analyses exécutées, au nombre de plus de 40, ne conduisent du reste à aucune conclusion certaine concernant le plus ou moins de richesse d'arbres à formes foliaires très distinctes. On rencontre aussi des individus riches dont les fleurs ne sont *pas* d'un blanc pur. Il est donc difficile d'indiquer des caractères botaniques, mais néanmoins les *ledgeriana* frappent le connaisseur par l'ensemble de leur aspect et forment un type bien reconnaissable. Je n'ai pas besoin d'ajouter que, tout en pratiquant ces semis, nous n'avons pas négligé la multiplication artificielle. Cette année, par exemple, plus de 20000 plantes seront obtenues par un bouturage fait avec le plus grand soin.

Un fait parlant contre l'abâtardissement par les graines nous a été fourni, le mois dernier, par une récolte d'essai.

En décembre 1868, j'avais planté 750 pieds de *Cinchona officinalis*, gagnés de graines récoltées sur des arbres de 4 ans, lesquels, à leur tour, étaient sortis de graines qui m'avaient été envoyées de Madras.

Au commencement de 1873, on enleva, sur des arbres de cette

plantation de 1868, des fragments d'écorce, dans lesquels l'analyse accusa 3,89, 3,47 et 7,52 pour cent de quinine pure. Au mois d'août, la plantation entière, — sauf 5 arbres réservés comme porte-graines, et parmi eux les 3 déjà examinés, — fut arrachée et écorcée; 700 arbres fournirent ainsi 350 kilogrammes de produit sec. Dans la masse entière mélangée, on prit de nouveau un échantillon convenable, qui fut soumis à une analyse exacte. Le résultat indiquait 4,5 pour cent de quinine, ce qui peut être regardé comme une preuve non équivoque qu'ici, dans la 3e génération, aucune dégénérescence n'avait eu lieu.

Lors de la récolte générale de cette année, — très entravée par des pluies continuelles, — on a eu soin d'assortir les écorces, et on a trouvé entre les écorces de la 1ère et de la 2me sorte, des différences de richesse considérables. La teneur en alcaloïdes diminue avec la hauteur de la tige. Les écorces jeunes sont donc moins riches. Toutefois, il y a ici une limite bien nette, en ce sens que l'écorce complétement formée a son maximum de richesse, qu'elle ne dépasse pas. L'âge auquel ce maximum est atteint dépend naturellement de la croissance plus ou moins rapide, suivant la nature du sol, etc. Parfois des plants de 4 ans, développés dans des conditions favorables, sont aussi vigoureux que des arbres de 8 ans, qui ont été contrariés dans leur croissance ou qui se trouvaient sur un terrain moins fertile.

Abstraction faite des *ledgeriana*, les écorces des racines se montrent en général plus riches en alcaloïdes que les écorces des tiges.

Une différence en alcaloïde, correspondant à une différence d'altitude de la station, n'a pas encore été observée; on n'a pas trouvé non plus de différences dans les diverses saisons, ni suivant que les arbres sont exposés à tel ou tel vent dominant.

Il est impossible de rien dire à priori, avec une certitude mathématique, concernant la richesse d'arbres connus.

Les individualités peuvent être typiquement égales, en richesse elles fournissent toujours des différences. Tout dépendra du choix judicieux des arbres mères. Ceux-ci doivent être isolés rigoureusement, pour prévenir les influences étrangères. Des hybrides se

forment dès qu'il y a eu fécondation. J'ai fait des expériences avec le *caloptera* sur le *calisaya*, et réciproquement. Parmi les descendants, il y a des individus ressemblant les uns au *caloptera*, les autres au *calisaya*, et aussi des exemplaires qui présentent un type mixte.

Les jeunes plantations de *lancifolia* ont été obtenues de graines, provenant d'arbres mères qui se trouvent rapprochés, avec beaucoup d'autres formes, en une sorte de carte d'échantillons des espèces de quinquinas. Aussi reconnaît-on dans ces jeunes plantations, à côté des *lancifolia* de race pure, toutes les formes étrangères. Dans 2 ans, on pourra constater l'influence de ces croisements sur la composition chimique. Alors, mais alors seulement, il sera possible de rédiger une Note qui offrira, je crois, de l'intérêt aussi bien pour la physiologie des plantes en général que pour la quinologie en particulier.

D'après des nouvelles reçues tout récemment de M. Ed. Morin, à Saint-Denis, la culture du quinquina a très bien réussi à l'île de la Réunion, grâce aux secours venus d'ici. A Java, le goût pour l'établissement de plantations privées fait beaucoup de progrès. Vu la grande instabilité des prix des écorces pharmaceutiques, je conseille toutefois à tout le monde de cultiver de préférence le *ledgeriana* et l'*officinalis*, bien que le *succirubra* ait la croissance la plus rapide et la plus vigoureuse.

Batavia 1874.

LES

DENTS INCISIVES DU MUS DECUMANUS.

ESSAI D'UNE HISTOIRE ÉVOLUTIVE DE L'ÉMAIL DENTAIRE,

PAR

Th. H. MAC GILLAVRY.

Bien que les recherches modernes aient étendu à maints égards nos connaissances relativement à la genèse des tissus dentaires, elles ne fournissent pourtant pas encore, à mon avis, tout ce qui serait nécessaire au lecteur impartial pour faire un choix entre les deux affirmations, diamétralement opposées, qui sont la quintessence de toutes les théories destinées à expliquer la formation de l'émail dentaire. Tandis qu'une partie des observateurs soutient que les cellules épithéliales de l'organe de l'émail sont limitées du côté du bulbe, c'est-à-dire à l'endroit où se dépose l'ivoire dentaire, par une membrane hyaline, et que par conséquent la formation des prismes de l'émail ne peut avoir lieu que par exsudation à travers cette membrane, — la partie adverse nie formellement l'existence de cette membrane, et fait naître les prismes de cellules de l'émail, incrustées de sels calcaires.

On voit que la différence d'opinion pourrait difficilement être plus grande. Si l'on considère, en outre, que l'histoire évolutive des tissus dentaires possède une littérature très riche, et que les autorités en cette matière défendent l'une aussi bien que l'autre

des deux doctrines contraires, on comprendra qu'une tentative d'explication de ce phénomène, — non exceptionnel, il est vrai, mais néanmoins remarquable, — présente un attrait particulier.

A priori, il est impossible ici, de même que dans beaucoup d'autres cas, que la vérité se trouve entre deux. Pour bien s'en rendre compte, on n'a qu'à considérer la dent entièrement formée. Au côté externe, la calotte d'émail d'une pareille dent est recouverte, partout où l'usure ne l'a pas fait disparaître, d'une membrane excessivement fine, épaisse de 0,001 à 0,002 mm., la cuticule, la *Schmelzoberhäutchen* de Kölliker. Tous ceux qui admettent, à l'origine, l'existence d'une mince membrane entre les cellules et les prismes de l'émail, la reconnaissent sous la forme de cuticule dans la dent complétement développée. Ceux, au contraire, qui laissent les cellules de l'émail se changer en prismes de l'émail, sont obligés d'expliquer l'apparition de la cuticule par une sécrétion à la surface d'un tissu situé plus en dehors, ou par la métamorphose d'un semblable tissu. Pour les partisans de la première opinion, les cellules de l'émail se trouvent donc au côté externe de la cuticule, tandis que, pour les adhérents de la seconde manière de voir, les cellules de l'émail sont situées au côté interne de ce qui deviendra plus tard la cuticule. Or, comme la cuticule est trop mince pour loger des éléments cellulaires, et que les mots interne et externe représentent des idées opposées, il est clair que, des deux opinions rappelées, l'une au moins doit être fausse.

Toutefois, si rien ne paraît plus simple que de ne jamais perdre de vue cette nécessité logique lorsqu'on étudie des préparations dentaires, en réalité la chose n'est pas aussi facile. Dans ma collection, on peut trouver un grand nombre de préparations qui montrent avec une évidence absolue que l'émail entièrement formé et les cellules de l'émail sont séparés par une membrane cuticulaire; mais cette même collection contient un nombre encore plus grand d'objets dans lesquels on ne distingue aucune trace de cuticule entre les prismes de l'émail et les cellules de l'émail, et qui plaident fortement en faveur de la genèse des prismes par métamorphose des cellules. Pour cette raison, je dirai dès à présent

que l'émail des incisives du *Mus decumanus* n'est formé ni par exsudation à travers une membrane cuticulaire, ni par calcification des cellules de l'émail s'opérant de la manière admise jusqu'ici, et que cet émail est constitué par deux sortes de fibres, les fibres d'une des espèces étant non-seulement pourvues de stries transversales, mais aussi renflées en forme de ventre entre deux stries successives, résultat naturel de leur mode de développement. Je ferai remarquer, en outre, que l'existence de deux sortes de fibres m'avait paru nécessaire avant que je les eusse réellement observées, et que la justesse de mon hypothèse peut être démontrée assez facilement. Je ne cacherai pas non plus que j'ai longtemps douté si mes efforts aboutiraient bien à quelque résultat positif. Cet aveu ne surprendra aucun de ceux qui se sont occupés de recherches analogues. Le microscope nous donne à contempler des stades déterminés du développement; très souvent les images ne répondent plus à l'état qui existait durant la vie, parce que des exigences techniques obligent d'avoir recours à l'action préalable d'agents chimiques. L'observateur doit combiner ce qu'il a vu et tâcher de remonter, de l'aspect d'éléments anatomiques peut-être altérés, à l'histoire de leur évolution. Dans cette opération intellectuelle, il est fatalement dominé par les faits tels qu'il les a eus sous les yeux, et l'occasion lui manque souvent de vérifier expérimentalement l'hypothèse laborieusement construite; c'est ce qui explique le phénomène, malheureusement trop commun, que des observateurs différents, qui ont étudié le même sujet histologique, arrivent à des conclusions opposées.

Il est facile de comprendre que les dents incisives des rongeurs sont celles qui se prêtent le mieux aux recherches odontogéniques. Ces dents continuent à croître sans interruption, de nouveaux tissus dentaires se formant sans cesse à l'extrémité radicale, à mesure qu'une détrition rapide use la partie qui fait saillie dans la bouche. Cette usure est très considérable; c'est ainsi que chez un jeune lapin adulte, mis au régime de l'avoine et des fourrages verts, elle s'élève, pour les incisives de la mâchoire postérieure, à 0,5 mm. par jour. Une marque faite à l'émail avec un foret de

dentiste, à 2,5 mm. du bord tranchant de la dent, était juste en train de disparaître à ce bord cinq jours plus tard; une autre marque, faite à 3 mm. de l'extrémité, eut le même sort au bout de six jours. Comme les dents des animaux adultes conservent à peu près la même longueur, on peut donc admettre un accroissement de 0,5 mm. par jour. Par conséquent, la dent incisive d'un rongeur offre, au même instant, toutes les phases du développement, avantage important et qu'on chercherait vainement ailleurs. Les lapins et les lièvres, toutefois, m'ont fourni des préparations dont je n'ai pas pu tirer beaucoup de parti; par contre, le rat brun (*Mus decumanus*), aujourd'hui répandu dans tout le pays, m'a immédiatement donné ce que je désirais, à savoir, des prismes d'émail qu'on peut aisément faire tomber en entier dans la coupe la plus mince, et qui en outre possèdent une forme et une disposition si caractéristiques, que l'orientation et l'étude des menus détails s'en trouvent singulièrement facilités.

Le cas s'est présenté plus d'une fois que l'un ou l'autre organe d'une espèce animale déterminée a été trouvé tout particulièrement propre à élucider ce qui était resté longtemps obscur. D'après mon expérience, c'est chez les rats que l'étude des dents offre le moins de difficultés. Quant à l'objection, que la connaissance de la manière dont l'émail des incisives se forme chez un certain rongeur ne nous éclaire pas au sujet des phénomènes de la genèse du même tissu chez d'autres animaux, elle ne me paraît pas avoir beaucoup de valeur. En supposant même que dans la série animale l'émail dentaire puisse se développer de plus d'une manière, supposition que je regarde comme tout à fait improbable, il n'en serait pas moins vrai que l'étude se trouverait singulièrement facilitée si l'on connaissait à fond un de ces modes d'évolution et qu'on n'eût plus besoin que d'examiner jusqu'à quel point d'autres animaux s'écartent de ce schéma [1]).

---

[1]) Pour prévenir tout malentendu, je dois faire remarquer que, à mon avis, l'unité dans le mode de développement est très compatible avec la variété dans les détails secondaires.

Manière d'obtenir les préparations.

Les rats de tout âge rendent de bons services; les nouveau-nés conviennent spécialement pour contrôler avec peu de peine les principaux résultats de ces recherches. Les rats naissent sans dents, c'est-à-dire, que ni les incisives ni les molaires n'ont percé la muqueuse buccale au moment de la naissance. Quand il s'agit de rats nouveau-nés, on peut se servir aussi bien des mâchoires antérieures que des mâchoires postérieures; chez les adultes, je donne la préférence à ces dernières, parce qu'on y voit mieux la direction des dents dans la mâchoire, et que, par suite, la réussite de la coupe ou de la taille, suivant le plan médian, dépend moins du hasard.

Pour l'étude de la disposition et de l'aspect extérieur des prismes de l'émail, voici comment il convient d'opérer. Au moyen d'une scie, ou de ciseaux, on enlève la partie de l'incisive qui fait saillie au-dessus de la muqueuse buccale. On prend une petite lame de verre, sur laquelle le fragment de dent est fixé, à l'aide de cire à cacheter légèrement chauffée, de manière que sa face plate interne repose sur le verre. On use la dent sur une plaque de verre, avec du sable et de l'eau, jusqu'à ce que sa cavité soit entièrement découverte, ce qui ne demande que peu d'instants; puis on polit la face usée sur une plaque de verre mat, avec l'eau pour tout intermédiaire. Cela fait, on détache la dent à moitié taillée, en chauffant doucement ou en ramollissant la cire à cacheter dans l'esprit-de-vin, on retourne la dent et on la fixe de nouveau. On recommence alors à user et à polir, en ayant soin, vers la fin, de ne pas vouloir aller trop vite. Il est bon d'appuyer un peu plus sur le bord antérieur de la dent que sur le bord postérieur, afin de conserver à la lame une solidité suffisante, tout en réduisant l'émail à un minimum d'épaisseur. Ordinairement, lorsque la lame est détachée du verre, il se trouve qu'elle est encore trop épaisse. En la promenant avec le bout du doigt sur une lame de verre mat, humectée d'eau, ou d'esprit-de-vin s'il faut faire disparaître de la cire encore adhérente, on

peut atteindre tel degré de ténuité qu'on le désire. Il importe, pour l'étude microscopique, que les lames soient extrêmement minces, n'eussent-elles d'ailleurs qu'une étendue très petite. En général, on réussit à obtenir une coupe médiane dans laquelle les prismes d'émail peuvent être suivis sur toute leur longueur.

De pareilles coupes supportent mal le traitement par les acides forts, même étendus d'eau. La macération pendant plusieurs heures dans une solution aqueuse d'acide picrique donne de bons résultats. Je me suis aussi parfaitement trouvé du mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, recommandé par M. Oscar Hertwig [1]). La cuticule de l'émail se laisse isoler en raclant des incisives qui ont macéré douze ou vingt-quatre heures dans l'acide chromique à 1 pour cent. Tant pour les produits de la taille que pour la cuticule, la coloration par le carmin ou par l'hématoxyline est propre à rendre visibles des détails qui, sans cet artifice, demeureraient cachés. Les lames taillées, qu'on ne se propose pas de soumettre à l'action des agents chimiques, sont conservées dans du baume de Canada, qui a été préalablement maintenu pendant quelques minutes à une température de 100° à 110° C. Pour l'étude des parties molles ou demi molles, on fait bien de tuer les rats par éthérisation. Les cellules épithéliales de l'organe de l'émail sont placées sous le microscope avec une solution de sel marin à 1 pour cent, ou avec de l'acide osmique à 1 pour cent. Pour préparer des coupes, j'ai fendu les mâchoires en une moitié droite et une moitié gauche, j'ai enlevé les parties molles, à l'aide d'un foret fin j'ai ouvert les mâchoires en 3 ou 4 points jusqu'à la pulpe dentaire; je les ai laissées séjourner pendant 24 heures dans l'acide osmique à 1 pour cent, ensuite je les ai fait macérer pendant plusieurs jours dans une grande quantité d'acide chromique à 1 pour cent, enfin je les ai conservées dans l'alcool absolu. A l'aide d'un couteau bien tranchant, on parvient alors à obtenir des coupes minces longitudinales. Les rats nouveau-nés sont tués par

---

[1]) Oscar Hertwig, *Ueber Bau und Entwickelung der Placoïdschuppen u. s. w.*, dans la *Jenaische Zeitschrift*, 1874, p. 344.

décapitation; on fend la tête jusqu'à la base du crâne, on la fait macérer dans l'acide chromique à 1 pour cent, et on la conserve dans l'alcool absolu.

Dans l'exécution des coupes on doit s'attendre à beaucoup de déceptions. En premier lieu, de bonnes sections médianes sont naturellement rares, et, en second lieu, il ne faut pas oublier que, malgré la macération dans les acides, les différentes couches se laissent couper avec une facilité très inégale, de sorte que même des couteaux très tranchants les séparent souvent l'une de l'autre par arrachement. J'ai obtenu les meilleures coupes en plaçant le couteau perpendiculairement selon l'axe longitudinal de la dent et conduisant la section de la racine vers la pointe.

La racine de la dent est, à son extrémité, très mince dans le sens transversal, mais s'épaissit bientôt à partir de ce point. On peut donc s'estimer heureux lorsque, de chaque dent, on parvient à tirer une coupe dans laquelle les premiers rudiments de l'émail soient visibles. Les vaisseaux sanguins de la pulpe dentaire se laissent très bien injecter, et sont faciles à étudier après que les dents injectées ont été traitées par l'acide chlorhydrique étendu. Pour ceux qui n'accordent que peu de confiance aux préparations injectées, il peut être utile de remarquer que les capillaires sanguins des fig. 7 et 17 Planche V n'ont pas été dessinés d'après des pièces d'injection. La mort par éthérisation produit en général une injection naturelle des vaisseaux sanguins.

Structure et formation des incisives du *Mus decumanus*.

Chez les rats nouveau-nés, les incisives et les molaires sont encore cachées par la muqueuse buccale. La fig. 1 (Pl. V) donne une idée de la forme et de la situation des incisives des deux mâchoires, antérieure et postérieure, chez l'animal nouveau-né; la fig. 2 représente, à un grossissement de 5, la mâchoire postérieure de l'adulte. Le bord externe de l'incisive de la mâchoire

postérieure figure assez exactement un arc de cercle, à rayon de 14 mm. et à corde de 21 mm.; dans le plan médian, la dent a au moins 2 mm. d'épaisseur; la disparition de la cavité dentaire fait, toutefois, que la partie libre et saillante de la dent est un peu plus mince. La masse de la dent se compose presque en totalité d'ivoire; ce n'est qu'au bord antérieur qu'il y a de l'émail. Au bord postérieur se trouve une petite couche vitreuse très mince (*tabula vitrea*), sans corpuscules osseux ni canalicules de Havers, que je crois pouvoir regarder comme du cément. Du côté de la pointe, les dents sont usées à la manière ordinaire et terminées en biseau aigu.

La couche d'émail est épaisse d'environ 0,14 mm. Les prismes qui la composent ne sont pas implantés perpendiculairement à la surface de l'ivoire, mais sous un angle aigu; l'ouverture de cet angle est tournée du côté de la pointe de la dent. Chacun des prismes de l'émail a à peu près la forme d'un signe d'intégration $\int$. Les fibres ou prismes de l'émail sont divisés par des stries transversales en segments renflés et ventrus. Les stries transversales ont une direction oblique par rapport à l'axe longitudinal des fibres (voir fig. 10). Entre deux prismes voisins on ne voit nulle part d'espace vide, si ce n'est à la limite, du côté de l'ivoire.

A la couche des vrais prismes de l'émail en succède une autre, plus extérieure, où l'on distingue des stries rectilignes, qui s'étendent de la pointe extrême des prismes proprement dits jusqu'à la cuticule, et qui font avec la cuticule un angle aigu, dont l'ouverture est tournée vers la racine de la dent. Cet angle est plus petit que celui que les corps des prismes forment avec la surface de l'ivoire dentaire. A sa face libre l'émail est limité par la cuticule, membrane qui sur les coupes minces se présente comme une ligne d'aspect clair, à double contour. Quand on examine des coupes un peu plus épaisses, il semble que les couches extérieures de l'émail soient colorées en brun jaunâtre; mais les préparations suffisamment fines fournissent la preuve que la matière colorante n'existe que dans la cuticule, et que peut-être même elle est

déposée à la surface externe de cette membrane. A la face postérieure de la partie de l'incisive qui fait librement saillie dans la bouche, le cément est recouvert d'une petite couche mince de tartre dentaire.

A l'endroit où se termine la racine de la dent, on trouve un corps en forme de cornue, qui se continue par un col long et mince, au côté postérieur de la dent, jusqu'à la muqueuse buccale : c'est l'organe de l'émail. Je donnerai à la partie en forme de cornue le nom de sac de l'émail, à la partie allongée le nom de col de l'organe de l'émail. Sur une longueur de 6 mm., comptée à partir de la limite entre le sac et le col, le col mérite véritablement le nom d'organe de l'émail; tout ce qui est situé plus en avant ne forme plus d'émail et s'atrophie. Pour abréger la description et être mieux compris du lecteur, je supposerai le sac de l'émail placé de manière que son grand axe soit vertical, le fond bombé regardant vers le haut, comme dans la fig. 3. Je partage la surface du sac en une paroi postérieure, une paroi supérieure et une paroi antérieure. Le sac touche à la pulpe dentaire, qui est couverte ici d'odontoblastes, mais pas encore d'ivoire. La paroi du sac est formée d'une couche simple d'épithélium cylindrique. On doit en excepter, toutefois, le bas de la paroi postérieure, où les cellules cylindriques font défaut et où les cellules qui composent le contenu du sac en constituent aussi la paroi. Quant à une membrane d'enveloppe, les meilleures lentilles n'en font rien découvrir. Vers le niveau de la paroi postérieure où l'épithélium cylindrique s'arrête, les cellules n'ont pas de noyaux, et en descendant plus bas elles diminuent progressivement de hauteur (fig. 4). La où l'on passe de la paroi postérieure à la paroi supérieure, les cellules sont pourvues de grands noyaux elliptiques et il y a production de cellules nouvelles. Le revêtement de la paroi antérieure correspond à l'épithélium interne des auteurs, celui de la paroi supérieure et postérieure représente l'épithélium externe. Le contenu du sac forme le *stratum intermedium*, accumulation de cellules protoplasmiques nues, à noyaux très grands et revêtus d'une couche mince de protoplasma. A la paroi antérieure du sac et à la partie

joignante du col, il est facile de reconnaître que les cellules protoplasmiques du *stratum intermedium* s'insinuent entre les éléments de l'épithélium cylindrique. On voit les cellules cylindriques primitives s'allonger et s'amincir successivement et prendre l'aspect de fibres. Les fibres ainsi formées sont séparées l'une de l'autre par des cellules protoplasmiques nucléifères, nues, cylindriques, de même longueur que les fibres, mais plus épaisses: Ces cellules protoplasmiques sont les descendantes, à un état de développement plus avancé, des cellules du *stratum intermedium*, qui se sont insinuées entre les éléments de l'épithélium interne. Ce sont elles qui forment les prismes proprement dits de l'émail [1]).

Le premier phénomène qui se fait remarquer dans ce développement, c'est l'apparition de stries transversales très fines, visibles seulement à un grossissement fort et net, à l'endroit où l'organe de l'émail touche aux odontoblastes (fig. 6).

Le *stratum intermedium* du sac se prolonge, sous forme de couche continue, sur toute la longueur du véritable organe de l'émail (6 mm. du col). En avant, les revêtements protoplasmiques deviennent de plus en plus minces, de sorte qu'on croirait avoir sous les yeux un amas de noyaux nus.

Déjà à peu de distance du sac, on voit entre l'organe de l'émail et le périoste une couche distincte, composée d'éléments du tissu connectif et de vaisseaux sanguins. Du côté où se trouve l'organe de l'émail, cette couche présente des élévations papillaires, pourvues d'anses de capillaires sanguins. Dans les espaces libres entre ces

---

[1]) Ce stade d'évolution a très probablement déjà été observé et décrit par M. Waldeyer, mais a été interprété par lui en un sens différent. A la page 346 de son *Handbuch der Lehre von den Geweben*, t. I, 1871, cet auteur dit: „Sur les côtés longitudinaux des cellules on voit distinctement une enveloppe membraneuse, tandis que les deux extrémités montrent du protoplasme nu". Tout observateur qui sera mis en présence de la phase de développement dont il s'agit ici, sans avoir eu l'occasion d'étudier une série continue de phases antérieures, ne pourra guère faire autrement que donner raison à M. Waldeyer. Mais lorsqu'on a cette occasion, on ne peut conserver aucun doute que les cellules protoplasmiques sont absolument nues, et que l'enveloppe, qui paraît entourer leur sur face cylindrique, est simplement simulée par des fibres alternant avec elles.

papilles, s'étend le *stratum intermedium* de l'organe de l'émail (fig. 7, P_1 à P_5).

Là où apparaissent les premières traces de stries transversales dans les cellules protoplasmiques de l'organe de l'émail, commence aussi la formation de l'ivoire. Pour donner une idée claire de l'ensemble des phénomènes, il ne sera pas inutile de dire aussi quelques mots des métamorphoses et de l'action des odontoblastes. J'ai trouvé les premiers odontoblastes sous la forme de cellules protoplasmiques nues, à grands noyaux et à petits corps, situées au bord postérieur du sac de l'émail (fig. 4, OB). Le long du bord supérieur et antérieur du sac, et le long du col de la cornue, on les voit former une couche simple et s'allonger dans une direction normale à l'axe longitudinal de la dent. L'extrémité tournée vers l'extérieur émet, là où se montrent les premières traces de stries transversales dans les cellules de l'émail, des filaments très fins, qui ne se distinguent bien qu'à un très fort grossissement (fig. 17, UOB). Ces émissaires déliés pénètrent entre les éléments de l'organe de l'émail. Bien que, dans la fig. 7, l'ivoire dentaire présente du côté de l'émail, et aussi du côté de la pulpe, un contour double, je ne crois pas devoir regarder ce contour comme l'expression optique d'une membrane délimitante, parce que l'épaisseur de cette limite à double contour est plus grande dans les préparations plus épaisses. Au côté extérieur des odontoblastes, il ne tarde pas à se former une mince lamelle d'ivoire. Immédiatement à l'intérieur de cette lamelle d'ivoire, s'étend un capillaire sanguin, qui se relie par de nombreuses petites branches, placées à angle droit sur lui, au réseau sanguin de la pulpe (fig. 7 et 17, BC).

Revenons maintenant aux éléments de l'organe de l'émail, que nous avons laissés au moment où se montrent les premières traces de stries transversales dans les cylindres protoplasmiques. Chacun des segments compris entre deux stries successives devient bientôt un globule sphérique homogène, limpide, fortement réfringent. Ces globules prennent ensuite la forme d'un ellipsoïde, dont le grand axe est perpendiculaire à l'axe longitudinal des cellules protoplasmiques. Lors de l'incrustation calcaire, les globules situés

dans un même niveau se soudent entre eux et donnent lieu à des masses tantôt fibreuses, tantôt membraneuses, mais toujours fortement réfringentes (fig. 7, entre P_1 et P_2, et fig. 13). Les membranes, vues sur la face, offrent une multitude d'ouvertures ordinairement arrondies, de grandeur inégale. Un peu plus tard se montre l'aspect caractéristique de l'émail formé, avec ses stries longitudinales et transversales.

La direction particulière des fibres de l'émail entièrement développées, fibres qui ne sont pas perpendiculaires à la surface de l'ivoire et qui offrent en général une courbure concave-convexe, s'explique d'une manière très simple en admettant que la vitesse V_e avec laquelle les éléments de l'organe de l'émail se meuvent de la racine vers le sommet de la dent est plus grande que la vitesse V_i avec laquelle s'avance l'ivoire, et en outre que $V_e - V_i$ est une fonction de la distance à laquelle la cellule de l'émail se trouve de la limite entre le sac et le col de l'organe de l'émail (voir fig. 7). On verra plus loin qu'il y a de bonnes raisons à donner à l'appui de cette opinion.

De ce qui précède, il résulte donc que les cellules nues de l'émail forment à l'extrémité tournée vers l'ivoire, par un processus qu'on caractériserait peut-être le mieux en l'appelant gemmation, les fibres ou prismes de l'émail, avec leurs stries transversales et leur aspect moniliforme, et que, en alternance avec ces fibres, il doit y avoir dans l'émail des fibres d'une autre espèce, provenant de la transformation des cellules cylindriques de l'épithélium interne. Il est vrai que, dans l'émail complétement développé, on ne voit, sans le secours des agents chimiques, aucun indice de deux sortes de fibres; mais cela ne me paraît pas une raison pour contester leur existence. La suite montrera que l'analyse de l'émail entièrement formé est d'accord, sur tous les points, avec ce que nous apprend l'histoire évolutive.

Avant d'aller plus loin, je veux encore fixer spécialement l'attention sur la métamorphose des cellules cylindriques de l'épithélium interne, qui perdent leurs noyaux et se changent en éléments fibreux. Je me suis demandé à quelles causes doit être attribué

ce singulier phénomène, et voici l'hypothèse à laquelle j'ai été conduit. Les cellules qui sont placées contre la paroi supérieure et le haut de la paroi postérieure du sac de l'émail se multiplient par la production de cellules filles (fig. 4), et poussent ainsi en avant les cellules placées devant elles. Le même phénomène se produit chez leurs voisins les odontoblastes, naturellement avec le même résultat. La base par laquelle les cellules cylindriques du sac de l'émail reposent sur la couche d'odontoblastes était primitivement, par suite du mode de formation de l'organe de l'émail, en contact avec le tissu connectif vascularisé. Au côté externe du col de l'organe de l'émail, se forme maintenant la couche papillaire ci-dessus décrite, couche nourricière des cellules de l'émail. Par rapport à cette couche papillaire, les cellules primitives de l'épithélium interne viennent donc dans la même position qu'une plante qui a été placée les branches en terre et les racines en l'air. Je regarde comme probable que cette position anormale exerce de l'influence sur la transformation des cellules en fibres. Pour le moment, toutefois, il m'est impossibe de préciser davantage le lien qui peut exister entre ces deux phénomènes; aussi ai-je voulu simplement attirer l'attention sur ce point.

La différence entre les dents ordinaires et les dents à croissance indéfinie des rongeurs revient génétiquement à ce qui suit. Lors de la première ébauche de l'organe de l'émail, il se forme dans le tissu connectif, qui entoure l'épithélium buccal séparé par étranglement, des éminences papilliformes, pourvues d'anses vasculaires; une de ces éminences se développe plus fortement que les autres, se recouvre d'une couche d'odontoblastes, qui à leur tour produisent l'ivoire, et constitue dans la dent formée la pulpe dentaire. S'il arrive maintenant que la papille, pendant qu'elle se développe en pulpe dentaire, croisse avec plus d'énergie au côté où se trouve l'organe de l'émail, celui-ci est comprimé; par suite il s'atrophie, et finalement, s'il en restait encore quelque chose, il est soulevé en dehors de la mâchoire au moment où la dent perce. C'est là le sort généralement réservé à l'organe de l'émail.

Si au contraire la pulpe dentaire, en se développant, glisse latéralement le long de son organe de l'émail, elle est recouverte d'émail au point de contact, mais n'exerce aucune pression sur cet organe. L'organe de l'émail n'éprouve alors aucun trouble et continue à fonctionner. La conséquence est que la dent acquiert la propriété de croître durant toute la vie, comme on le voit dans les incisives des rongeurs.

Lorsque la couche intérieure de l'émail, ABCD dans les fig. 7 et 10, a été formée de la manière ci-dessus décrite, les fibres de l'organe de l'émail, qui antérieurement étaient interposées entre les cellules protoplasmiques gemmatrices, sont toutes employées; les gemmateurs se touchent alors entre eux par leurs surfaces cylindriques (fig. 7, au-dessus de P_3). Il paraît qu'alors la valeur de V_e—V_i augmente. Le pouvoir de former des gemmes reste départi aux cellules protoplasmiques, mais les gemmes sont à ce moment beaucoup plus petites qu'antérieurement (fig. 7, au-dessus de P_3 et entre P_3 et P_4. Après que la couche extérieure de l'émail a atteint son épaisseur normale, la gemmation s'arrête. Les cellules de l'émail deviennent alors plus courtes et plus épaisses; provisoirement elles conservent leurs noyaux; le contenu granuleux devient homogène et d'une transparence plus ou moins hyaline. Ces cellules acquièrent une membrane enveloppante, qui du côté où elle touche à l'émail forme une calotte épaisse et hyaline. Nous sommes maintenant à une distance de 6 mm. de l'extrémité radicale de la dent (fig. 7, P_4). A partir de ce point, la couche papillaire s'atrophie peu à peu; de grandes cavités (lacunes lymphatiques) se forment dans son tissu (fig. 8, P); les cellules de l'organe de l'émail perdent leurs noyaux (fig. 7, à côté de P_5) et s'atrophient en productions fibreuses, entre lesquelles il reste des espaces libres (fig. 8). Les calottes hyalines se soudent entre elles et forment ainsi la cuticule de l'émail. A la surface externe de la cuticule on trouve une masse fibreuse, produit de la dégénérescence des cellules de l'émail. Chez l'homme, lorsque les dents permanentes se montrent au dehors, ces débris atrophiés des cellules de l'émail recouvrent encore la cuticule, sous forme d'une couche brun

jaunâtre. Cette couche fournit un lit sur lequel le tartre dentaire se dépose avec beaucoup d'activité; mais, par le fonctionnement des dents, le tartre et son substratum sont rapidement usés, de sorte que bientôt la cuticule se trouve à nu. Lors de l'apparition des dents de lait chez l'homme, je n'ai rien observé d'analogue. Il est très possible que le frottement, que ces dents éprouvent en perçant la gencive, détache le revêtement floconneux de la cuticule. Pour les dents permantes, ce frottement est moins énergique, parce que la dent trouve son chemin déjà frayé.

Afin d'avoir pour la suite des dénominations courtes, je distingue les éléments de l'organe de l'émail en gemmateurs (les cellules protoplasmiques) et en fibres, les éléments de la couche interne de l'émail formé en fibres ou prismes annelés et en fibres ou prismes lisses. La fibre annelée est par conséquent le produit que fournit le gemmateur, par un processus dans lequel le gemmateur ne disparaît pas, mais qui est suivi d'une nouvelle phase d'activité du gemmateur, savoir, la formation de la cuticule. Les fibres de l'organe de l'émail s'incrustent comme telles, et donnent les fibres lisses de l'émail.

Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer que, dans les incisives des rats, la couche interne de l'émail correspond seule à l'émail ordinaire, et que les molaires des rongeurs, pas plus que toutes les vraies dents des autres animaux, ne possèdent, à ma connaissance, rien qui puisse être comparé pour la structure à la couche externe de l'émail.

Pour ne pas interrompre l'exposition, nous avons admis provisoirement que, sur une étendue d'environ 6 mm., comptée à partir de l'extrémité radicale de la dent, les éléments de l'organe de l'émail avancent avec plus de rapidité que la dent elle-même.

Cette hypothèse demande à être examinée de plus près. D'abord, il est clair qu'en posant $V_e - V_i > 0$, la position oblique des prismes de l'émail s'explique d'une manière très simple. Si l'on considère en outre $V_e - V_i$ comme une fonction de la distance à laquelle un gemmateur déterminé se trouve de l'extrémité de la

racine, on voit la possibilité de déduire de cette prémisse la forme ondulée des prismes. Un coup d'œil sur les figures 11, 12 et 19 montre que réellement, dans l'émail adulte (fig. 12 et 19) comme dans l'émail jeune (fig. 11), on trouve, à côté des fibres annelées, des fibres lisses. Plus loin il sera dit comment furent obtenues les préparations d'après lesquelles ces figures ont été dessinées. On peut en conclure avec évidence, à mon avis, que les fibres annelées de la couche interne de l'émail sont, chacune séparément, le produit d'un seul gemmateur. Si l'on se représente en effet deux fibres de l'organe de l'émail, situées de part et d'autre d'un même gemmateur, qu'on les laisse se changer en fibres lisses de l'émail et en même temps se mouvoir en avant avec plus de vitesse que la couche d'ivoire sur laquelle elles sont implantées (fig. 6), il est clair que l'espace entre les fibres lisses de l'émail restera vide, à moins que le gemmateur, forcé de suivre le mouvement des fibres qui l'enclavent, ne remplisse cet espace.

Ce raisonnement ne s'applique pas à la couche externe de l'émail, attendu que les fibres lisses se terminent à la limite des deux couches, sur la ligne CD dans la fig. 12. Sans aucun doute, toutefois, la couche externe de l'émail est produite par les gemmateurs (voir fig. 7, au-dessus de P_3 et entre P_3 et P_4). La seule différence dans l'action des gemmateurs, c'est que les globules (boutons ou gemmes), dont est composée la couche externe de l'émail, sont plus petits que ceux qui concourent à former la couche interne.

Quant aux causes qui font progresser les cellules de l'émail avec plus de vitesse que celles de l'ivoire, j'en connais une avec certitude et ai quelques présomptions à l'égard d'une autre. La fig. 8 nous apprend que, là où les cellules de l'émail disparaissent par atrophie, le même sort frappe la couche papillaire. Ce qu'il y a naturellement de plus probable, c'est que le dépérissement du tissu nourricier (la couche papillaire) cause le dépérissement des nourrissons (les cellules de l'émail). Or, il ne peut pas se détruire indéfiniment du tissu à un peu plus de 6 mm. de l'extrémité de la racine, s'il n'en arrive pas sans cesse autant qu'il s'en

perd; par conséquent, la couche papillaire doit se mouvoir dans la direction de la racine à la pointe de la dent, et entraîner dans ce mouvement les éléments du *stratum intermedium*, situés sur et entre les papilles, ainsi que les gemmateurs et les fibres de l'organe de l'émail.

De plus, l'émail nouvellement formé paraît exercer, pendant qu'il achève de s'incruster, une traction vers la pointe de la dent. A cet égard, toutefois, je n'ai pu acquérir aucune certitude.

J'interromps ici un instant la description, pour raconter comment s'est modifiée, au cours de la recherche, mon interprétation des faits observés. Cette digression aidera, je crois, à mieux convaincre le lecteur de la justesse de mes conclusions. Au début de mon travail, alors que je connaissais déjà l'aspect particulier des cellules de l'émail dans les incisives du rat, je trouvai, dans des sections médianes des mâchoires de rats nouveau-nés, une couche d'épithélium cylindrique reposant sur l'émail entièrement formé. Au côté où elles touchaient à l'émail, les cellules épithéliales en étaient séparées par une paroi transparente, épaisse, à double contour. Les calottes transparentes formaient une membrane continue. Plus tard seulement je fis connaissance avec les boutons des cellules protoplasmiques de l'organe de l'émail, et bientôt après je me convainquis que les stries tranversales des prismes de l'émail sont le résultat de l'action gemmatrice des cellules protoplasmiques. A mon grand étonnement, je tombai ensuite, en examinant au microscope une coupe traitée par l'acide chromique, sur des images semblables à celles qui ont été décrites par M. Waldeyer, dans le *Handbuch der Lehre von den Geweben*, et figurées par M. Wenzel [1]). Un amas de fibres lisses, sans aucune trace de stries transversales ou de renflements en forme de ventre, donnait l'apparence optique de fibres striées en travers, uniquement parce que les fibres se recouvraient en se croisant les unes les autres. D'abord, je ne vis aucun moyen de mettre cette observation en harmonie

[1]) E. Wenzel, *Untersuchungen über die Entwickelung der Zahnsubstanzen*, 1871 fig. 17.

avec ce que j'avais constaté antérieurement par rapport à la gemmation. Je risquai alors l'hypothèse de l'existence de deux sortes de fibres dans l'émail. Le hasard me fut propice: dans la même préparation où des stries transversales étaient simulées par l'entrecroisement de fibres lisses, je trouvai un petit fragment d'émail excessivement mince, qui devait sa finesse à ce que le couteau s'était échappé pendant l'opération. A cet endroit, l'acide avait attaqué la dent avec moins de force, peut-être parce que l'alvéole avait offert quelque protection. La fig. 11, qui a été dessinée d'après nature avec un soin minutieux, montre ce qui s'observe dans ce petit fragment, sous un bon éclairage central et avec une mise au point bien nette. La circonstance qu'une des fibres lisses fait librement saillie au dehors sur une assez grande longueur, augmente, à mon avis, la force démonstrative de cette préparation.

Une pareille structure de l'émail devait avoir sa source dans la manière dont ce tissu est formé. Les recherches furent donc continuées, dans l'espoir de mettre cette source au jour.

Qu'on me permette de faire remarquer, à ceux qui voudraient contrôler l'exactitude de mes observations, qu'il y a deux difficultés dont il faut tenir compte. D'abord, les coupes faites dans l'émail traité par un acide doivent être extrêmement minces pour pouvoir donner l'image de la fig. 11. Dès que, dans l'épaisseur de la coupe, beaucoup de fibres sont superposées les unes aux autres, les plus profondes se profilent vaguement à travers les supérieures, et on trouve partout des ventres et des étranglements. En second lieu, j'insiste sur la circonstance que des coupes sagittales ne peuvent contenir le premier développement de l'émail, et que des coupes médianes minces sont une grande rareté. Pour cette raison, il est heureux que la preuve de l'existence de fibres lisses et de fibres annelées dans l'émail puisse aussi être fournie d'une manière plus facile. Voici comment l'on doit opérer: Des préparations médianes très minces, obtenues par la taille, sont traitées sous le microscope soit par une solution aqueuse saturée d'acide picrique, soit par un mélange de 99 volumes d'alcool à 85 pour cent avec 1 volume d'acide chlorhydrique concentré. On

fait bien de suivre la réaction, sans verre recouvrant, avec des objectifs faibles. Lorsqu'on juge être allé assez loin, on lave la préparation à l'eau. Si l'on reconnaît s'être trompé, rien n'empêche de recommencer. Quand l'acide a agi suffisamment sur l'émail, on y voir apparaître, entre les prismes à stries transversales, des fibres lisses transparentes. On dirait que par leur gonflement elles écartent l'une de l'autre les fibres annelées, et qu'elles se moulent sur leurs voisines moniliformes; leur surface, toutefois, reste entièrement exempte de stries transversales. C'est dans l'acide picrique qu'on a le plus de chances de voir, au bord de la préparation, les fibres annelées se dissoudre complétement et les fibres lisses se montrer isolées. Le traitement par le carmin ou par une solution très faible d'hématoxyline, additionnée d'une trace d'alun, a pour effet de colorer les fibres annelées en rose clair ou en violet foncé, suivant la matière colorante employée, tandis que les fibres lisses restent tout à fait incolores.

Les fig. 12 et 10 sont dessinées d'après des préparations ainsi traitées.

Dans la cuticule on peut faire apparaître des contours semblables à ceux que représente la fig. 9. Pour cela, voici comment je m'y suis pris: une incisive ayant macéré pendant 24 heures dans une petite quantité d'acide chromique à 1 pour cent, la cuticule fut détachée en raclant la dent, puis elle fut lavée à l'eau sur un verre porte-objet et colorée par le carmin. M. Waldeyer a déjà obtenu de pareils contours par la méthode de l'argenture. Il pense que ces contours représentent les limites extérieures des cellules, devenues cornées, de l'épithélium externe [1]). De ce qui a été dit ci-dessus, il résulte suffisamment que je ne suis pas d'accord sur ce point avec M. Waldeyer.

Les stries transversales des fibres annelées offrent une particularité qui m'a occasionné beaucoup d'embarras. A proprement parler, ce ne sont pas des stries transversales, attendu qu'elles font un angle aigu avec l'axe longitudinal des prismes.

Des détails dans lesquels je suis entré au sujet de l'origine des

[1]) *Handbuch der Lehre von den Geweben*, t. I, p. 340, 347; 1871.

fibres annelées, il suit que les globules fournis par le gemmateur doivent chaque fois se déposer un peu plus en avant. On pourrait donc s'attendre à retrouver toujours le dessin de la fig. 19. Pourtant, si l'on compare à celle-ci les fig. 7, 8, 10, 12 et 13, on voit qu'en général la direction des stries transverses est tout autre. Avec une lentille à immersion No. 3 de Zeiss, j'ai reconnu qu'on peut aussi presque toujours obtenir une mise au point où les stries se présentent comme dans la fig. 19. Toutefois, ces stries ne sont alors pas très nettes. En changeant la mise au point, on voit encore apparaître d'autres systèmes de stries. Ordinairement, on règle de telle façon que les stries ont la direction qui est exprimée dans les figures 10 et 12. Dans la fig. 20, je me suis efforcé de reproduire l'aspect que les fibres annelées présentent à un très fort grossissement, et, pour mieux le faire comprendre, j'ai représenté la même chose d'une manière schématique dans la fig. 21. J'espère avoir ainsi rendu clairement le fond de ma pensée, à savoir, que les stries qui s'accusent avec le plus de netteté, et que pour cette raison on cherche toujours involontairement à revoir, sont produites par des parties obscures au côté antérieur et postérieur de deux ellipsoïdes superposés. La préparation qui a fourni la fig. 19 est beaucoup plus mince que les préparations auxquelles correspondent les fig. 10 et 12; aussi a-t-elle été attaquée par l'acide avec plus de force que la préparation plus épaisse de la fig. 12.

Lorsque de pareilles préparations sont de nouveau soumises à l'action de l'acide, ou lorsque des produits de taille minces sont traités directement par l'acide chromique à 1 pour cent, les fibres lisses de l'émail se gonflent de plus en plus, tandis que les fibres annelées disparaissent en grande partie. Celles-ci finissent par se désagréger en segments minces, toutefois avec cette particularité remarquable, que les segments de fibres situées l'une à côté de l'autre restent cohérents entre eux et forment de petits corps fibroïdes, tels que les montre la fig. 14. J'appellerai ces corps pseudo-fibres, pour indiquer que morphologiquement ils ne méritent pas le nom de fibres, tandis qu'on peut difficilement le leur refuser

quand on fait attention à leur forme seule. Si l'on considère successivement les figures 13, 19 et 14, en remarquant que les corps gros et longs de la fig. 14 représentent les fibres lisses de l'émail, et que les petits et minces sont placés dans la direction des stries transversales de la fig. 19, on comprendra aisément pourquoi je dénie aux pseudo-fibres toute signification morphologique. Je les regarde comme le résidu d'une couche d'incrustation, formée primitivement par la coalescence des globules, déjà déprimés en ellipsoïdes, qui lors de la formation étaient situés à un même niveau.

Les résultats essentiels de ce travail peuvent être résumés dans les propositions suivantes:

1°. L'épithélium interne des auteurs consiste pour une partie en véritable épithélium interne, dont les cellules toutefois perdent bientôt leurs noyaux et deviennent des fibres. Entre ces fibres s'insinuent les éléments du *stratum intermedium*, qui se développent en cellules protoplasmiques nues, cylindriques, à grands noyaux ovales, et alternent régulièrement avec les fibres susdites.

2°. La couche interne de l'émail contient deux sortes de fibres: 1°. des fibres lisses, qui sont formées par calcification des fibres de l'organe de l'émail, et 2°. des fibres annelées, dont chaque segment ventru est le résultat de la métamorphose d'un segment des cellules protoplasmiques. Les segments des cellules protoplasmiques deviennent hyalins et sphériques, puis aplatis, et lors de la calcification ils se soudent avec les segments voisins situés au même niveau.

3°. Chacun des segments des fibres annelées est déposé un peu plus en avant que son prédécesseur, parce que l'organe de l'émail progresse un peu plus rapidement que la dent.

4°. Les gemmateurs seuls forment la couche externe de l'émail.

5°. Lorsque la formation de l'émail est achevée, les gemmateurs acquièrent un contenu homogène, limpide, et une membrane enveloppante qui, du côté de l'émail, constitue une calotte plus épaisse, hyaline.

6°. Les calottes hyalines des gemmateurs forment par leur coalescence la cuticule de l'émail, après quoi les gemmateurs perdent leurs noyaux et s'atrophient.

Chez l'homme et chez tous les animaux dont j'ai examiné l'émail (rat, lapin, lièvre, chien, chat, chauve-souris, cochon, bœuf, cheval), les fibres de l'émail sont pourvues de stries transversales. C'est chez le cheval qu'on les voit le plus difficilement, parce que chez cet animal leur distance est extrêmement petite; toutefois, il est de nouveau facile d'observer les stries transversales dans les dents permanentes non encore entièrement développées du poulain. Les fibres récemment formées de l'émail du poulain montrent en outre sur le côté, lorsqu'elles sont isolées, des saillies dentiformes entre deux stries transversales successives.

J'avais eu d'abord l'intention de faire précéder ma communication d'un aperçu des principales théories qui ont été proposées pour expliquer la formation de l'émail. A l'exécution, toutefois, je ne tardai pas à reconnaître que les observateurs, qui sont d'accord sur les points essentiels, diffèrent tellement quant aux détails, qu'une revue rétrospective, voulant rendre justice à tout le monde, ne saurait être concise: il était à prévoir que la simple mention des opinions des auteurs prendrait plus de place que le compte-rendu de mes propres recherches. Je n'en aurais pas moins donné suite à mon idée, si le besoin d'un nouveau résumé historique se faisait vivement sentir; mais ce besoin, à mon avis, n'existant pas, j'ai cru bien faire de renoncer à mon projet et de ne rappeler les opinions des autres qu'en cas de nécessité absolue.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. Grossissement faible. Coupe sagittale à travers les deux mâchoires d'un rat nouveau-né. Le sac de l'émail est visible dans la mâchoire antérieure.
N. H. Cavité nasale.
S. T. Dent incisive.
G. Z. Sac de l'émail.

Fig. 2. Grossissement faible. $^5/_1$. Mâchoire postérieure du rat adulte. La mâchoire a été usée sur toute la longueur de l'incisive. La ligne noire au bord extérieur de la dent représente l'émail.

G. U. Apophyse articulaire.
B. S. U. Apophyse musculaire supérieure.
O. S. U. Apophyse musculaire inférieure.
G. Z. Sac de l'émail.
en L. l'émail est déjà entièrement formé.

Fig. 3. Grossissement faible. Coupe médiane à travers l'extrémité radicale de l'incisive de l'animal adulte.

K. Mâchoire postérieure.
T. P. Pulpe dentaire.
G. Z. Sac de l'émail.
O. B. Odontoblastes.
H. G. O. Col de l'organe de l'émail.
G. C. Cellules de l'émail.

Fig. 4. Grossissement fort, Zeiss, F. Coupe médiane à travers la paroi postérieure du sac de l'émail. Les cellules supérieures prolifèrent, les inférieures n'ont pas de noyaux et deviennent de plus en plus courtes à mesure qu'on descend plus bas.

O. B. Odontoblastes.
P. C. Cellules protoplasmiques du *stratum intermedium.*

Fig. 5. Grossissement fort, Zeiss, F. Coupe médiane à travers le commencement du col de l'organe de l'émail.

S. J. *Stratum intermedium.*

Fig. 6. Grossissement fort, Zeiss, F. Coupe médiane à travers le col de l'organe de l'émail.

O. B. Odontoblastes.
T. J. Ivoire dentaire.
G. C. Cellules de l'émail (gemmateurs et fibres alternant les uns avec les autres); les gemmateurs montrent des stries transversales.
S. J. *Stratum intermedium.*

Fig. 7. Grossissement modéré, Zeiss, D. D. Coupe médiane. Les différents stades d'évolution de l'émail, représentés ici l'un à côté de l'autre, se trouvent à de grandes distances dans la préparation; les dimensions des éléments de l'émail et de l'organe de l'émail sont exactes; l'ivoire de la dent est trop étroit et considérablement raccourci.

O. B. Odontoblastes.
B. C. Capillaire sanguin.
T. J. Ivoire dentaire.
A. B. C. D. Couche interne de l'émail.
G. V. Fibres ou prismes de l'émail.
G. C. Cellules de l'émail.
S. J. *Stratum intermedium.*
P_1, P_2, P_3, P_4, P_5. Couche papillaire.
Cc. Cuticule.

Fig. 8. Grossissement fort, Zeiss, F. Coupe médiane, à 6 mm. de l'extrémité radicale.

C. D. Limite des couches interne et externe de l'émail.
Cc. Cuticule.
G. C. Cellules de l'émail atrophiées.
K. Mâchoire postérieure.

Fig. 9. Grossissement fort, Zeiss, F.

Cc. Cuticule isolée et vue à plat; le traitement par le carmin y a fait apparaître des contours

Fig. 10. Grossissement fort, Zeiss, E. Coupe médiane, préparation taillée, immergée dans le baume de Canada. Incisive de la machoire antérieure.

T. J. Ivoire dentaire.
A. B. C. D. Couche interne de l'émail.
C. D. Limites des couches interne et externe de l'émail.
X. Y. Cuticule.

Fig. 11. Grossissement fort, Zeiss, E. Email nouvellement formé. Les parties sombres sont très épaisses, les parties claires extrêmement minces. Au bord, une des fibres lisses se projette librement en dehors.

Fig. 12. Grossissement fort, Zeiss, F.

C. D. Limite des couches interne et externe de l'émail.
Cc. Cuticule.

Lamelle mince d'émail vieux, obtenue par la taille, traitée d'abord par l'alcool et l'acide chlorhydrique, puis par le carmin, et conservée dans une solution de chlorure de calcium.

Fig. 13. Grossissement fort, Zeiss, F.

G. V. Fibres de l'émail.

La préparation représente un niveau d'incrustation calcaire, qui est vu partie en profil, partie à plat.

Fig. 14. Grossissement fort, Zeiss, F.

Email après un traitement prolongé par l'acide chromique à 1 pour cent. Trois fragments de fibres lisses de l'émail et plusieurs pseudo-fibres.

Fig. 15. Grossissement fort, Zeiss, F. Trois gemmateurs.

Fig. 16. Grossissement fort, Zeiss, F. Le processus de la gemmation, demi-schématique.

G. V. Fibres de l'émail.
G. C. Cellules de l'émail.

Fig. 17. Grossissement fort, Zeiss, F.

O. B. Odontoblastes.
B. C. Capillaire sanguin.
U. O. B. Emissaires des odontoblastes, au côté où se trouvaient antérieurement les cellules de l'émail.

Fig. 18. Grossissement fort, Zeiss, E. Email de l'homme.

Fig. 19. Grossissement fort, Zeiss, F.

T. J. Ivoire dentaire.
G. V. Fibres de l'émail.

Très mince fragment d'émail, traité par l'acide picrique, ensuite par l'alcool et l'acide chorhydrique, et finalement par le carmin. La préparation est immergée dans le vernis dammara.

Fig. 20. Grossissement fort Zeiss, F, et Immersion No. 3. L'origine des stries transversales. Demi-schématique.

Fig. 21. Schéma de l'origine des stries transversales.

DISCUSSION D'UN SYSTÈME DE SPIRALES,

D'APRÈS LEURS ÉQUATIONS ESSENTIELLES,

PAR

H. ONNEN.

---

1. L'expression: *équation essentielle* est empruntée à la première partie des œuvres posthumes de M. Krause, publiées par M. Schröder, ayant pour titre: *Novae theoriae linearum curvarum originariae et vere scientificae specimina quinque prima*, et à un opuscule de M. Adolf Peters: *Neue Curvenlehre, Grundzüge einer Umgestaltung der höheren Geometrie durch ihre ursprüngliche Analytische Methode.* Ces ouvrages parurent à peu près simultanément en 1835, et contiennent, que je sache, tout ce qui a été écrit sur cette matière.

Ces deux mathématiciens s'étaient proposé, indépendamment l'un de l'autre, d'exprimer analytiquement *la propriété essentielle* d'une ligne courbe plane, c'est-à-dire la propriété qui caractérise la ligne comme *courbe*, non pas comme *lieu géométrique.*

L'équation $x^2 + y^2 = r^2$, par exemple, en coördonnées rectangulaires, caractérise le cercle comme le lieu géométrique de tous les points qui ont la même distance à l'origine; mais la propriété essentielle du cercle consiste en ce que sa *courbure*, sa *forme*, est la même en tous ses points. De toute autre courbe, la courbure varie d'un point à l'autre; et c'est la loi, suivant laquelle la courbure varie, qui détermine immédiatement la forme de la ligne,

par suite sa propriété essentielle, et enfin son équation essentielle.

Telle est l'idée fondamentale des travaux que je viens de citer. Quelque intéressant que soit le développement donné à cette idée par les auteurs, je crois pourtant qu'on pourrait tirer un meilleur parti des équations essentielles, comme je me permets de l'exposer dans les pages suivantes, en discutant une seule équation à titre d'exemple.

2. Je présenterai d'abord quelques considérations générales concernant la forme analytique d'une équation essentielle et la manière de la traiter.

Au lieu de la courbure elle-même, je prends le rayon de courbure ϱ, qui est inversement proportionnel à la courbure, et je l'exprime en fonction de la longueur de l'arc s, compté à partir d'un point de la courbe, ou en fonction de l'angle ω, que fait la normale avec une certaine direction prise comme direction principale, ou bien la tangente avec une direction perpendiculaire à celle-là. Ainsi une équation essentielle a l'une des deux formes:

$$\varrho = \varphi(\omega) \ldots\ldots (1) \qquad \varrho = \psi(s) \ldots\ldots (2)$$

Tandis qu'une équation en coördonnées rectilignes détermine, outre la forme de la courbe, sa position par rapport aux axes, de sorte que l'équation peut prendre une tout autre forme rien qu'en changeant cette position, — tout changement dans la forme d'une équation essentielle correspond à un changement dans la forme de la courbe, raison de plus pour donner à une telle équation le nom d'*essentielle*. Seulement les constantes qui déterminent l'origine des arcs et la direction principale n'ont point d'influence sur la forme de la courbe. Mais on peut éliminer ces constantes de la manière suivante.

3. En nommant ϱ_{-1} le rayon de courbure de la développée d'une courbe, on a évidemment

$$\varrho_{-1} = \frac{d\varrho}{d\omega}.$$

Et en éliminant ω entre l'équation (1) et sa derivée:

$$\varrho_{-1} = \varphi'(\omega),$$

on obtient une équation de la forme

$$f(\varrho, \varrho_{-1}) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

qui ne peut renfermer que des constantes dont les valeurs ont une influence directe sur la forme de la courbe, à une exception près, savoir un facteur constant commun à ϱ et à ϱ_{-1}. En effet, une telle constante ne peut avoir d'influence que sur les dimensions de la courbe.

L'équation (3) peut être considérée comme exprimant *la loi de courbure* de la ligne courbe, c'est-à-dire la loi suivant laquelle *varie* le rayon de courbure, ou suivant laquelle un quatrième point est situé par rapport à trois points consécutifs; tandis que les équations (1) et (2) montrent pour ainsi dire le résultat de l'application de cette loi en chaque endroit de la courbe.

4. Pour connaître en détail la forme d'une courbe, il faut la suivre dans sa marche de point en point, à l'aide des équations (1) et (2). On verra d'abord si les fonctions $\varphi(\omega)$ et $\psi(s)$ sont périodiques ou non, c'est-à-dire, si, pour des valeurs croissantes des variables ω et s, ϱ obtient ou non une même série de valeurs. Dans le premier cas, *la courbe est périodique*, comme la fonction: elle est composée de parties, dans lesquelles la courbure parcourt la même série de valeurs. Lorsque ces périodes sont égales entre elles et qu'en outre elles se couvrent, la courbe est *fermée*. Dans le second cas, la fonction prend une certaine forme, si l'on pose ω ou $s = \pm \infty$. Cette forme peut être une constante, 0, ou ∞, ou bien une fonction périodique. En tout cas, la forme limite de la fonction est l'équation de l'*asymptote* de la courbe, qui, à cause de cela, pourrait être nommée une *courbe asymptotique*.

5. Après avoir reconnu si la courbe est périodique ou asymptotique, on examinera si ω et s ont une ou plusieurs valeurs maximum ou minimum.

Pour faciliter les raisonnements, nous imaginerons qu'une courbe quelconque soit décrite par un point se mouvant le long d'une droite qui tourne constamment autour du point. En personnifiant le

point mobile, nous supposerons, en outre, que celui-ci se meut *en avant* lorsque ds est *positif*, et *en arrière* lorsque ds est *négatif*. Alors on a, pour le mouvement *direct*, le rayon de courbure à *droite* si la tangente tourne *dans le sens* de l'aiguille d'une montre, à *gauche* si cette rotation a lieu *en sens contraire*; pour le mouvement *indirect*, le rayon de courbure se trouve à *droite* si la tangente tourne *en sens contraire* de l'aiguille, à *gauche* si elle tourne *dans ce sens* même. Convenons maintenant d'attribuer à ϱ le signe *plus*, si le rayon de courbure est situé à *droite*, et le signe *moins* s'il se trouve à *gauche;* il suit de la relation

$$\varrho = \frac{ds}{d\omega},$$

qu'une rotation *dans le sens* de l'aiguille correspond à une valeur *positive* de $d\omega$, une rotation *en sens contraire* à une valeur *négative* de $d\omega$.

En appliquant ce qui précède au rayon de courbure ϱ_{-1} de la développée, on trouve en outre cette règle:

Quand on se meut le long d'un rayon de courbure ϱ, à partir du point de la courbe vers le centre de courbure, le rayon de courbure ϱ_{-1} de la développée aura le même signe que ϱ ou le signe contraire, selon qu'on tourne à droite ou à gauche, en passant sur le rayon ϱ_{-1}.

6. Maintenant désignons par α et ς des valeurs limites de ω et s, au-delà desquelles ϱ devient imaginaire. Il y a deux cas à distinguer.

Premier cas: pour $\omega = \alpha$, s n'est pas $= \varsigma$, et pour $s = \varsigma$, ω n'est pas $= \alpha$. Alors, au point où $\omega = \alpha$, le point générateur continue son mouvement sur la tangente, mais celle-ci commence à tourner en sens contraire; ϱ change de signe, en passant par 0 ou par ∞. Le point en question est un *point d'inflexion.*

Au point où $s = \varsigma$, la tangente ne cesse pas de tourner dans le même sens, mais le point mobile doit retourner sur ses pas; ϱ change de nouveau de signe, en passant par 0 ou par ∞. Le point en question est un *point de rebroussement de la première espèce.*

Il peut arriver, cependant, que ces points ne soient jamais atteints. C'est ce qui a lieu lorsque les valeurs limites α et ς sont $+\infty$ ou $-\infty$, c'est-à-dire lorsque ω ou s ne peut pas changer de signe en passant par l'infini; ou encore lorsque la valeur de s correspondante à $\omega = \alpha$, ou la valeur de ω correspondante à $s = \varsigma$, est infiniment grande. Alors les deux branches de la courbe, qui seraient liées par un point d'inflexion ou de rebroussement, émanent toutes deux d'une asymptote, soit un point, soit une ligne droite, soit un cercle ou une autre courbe périodique.

Second cas: On a simultanément $\omega = \alpha$, $s = \varsigma$. La courbe n'a plus de ϱ au-delà de ce point, qui, sous ce rapport, est donc ce qu'on nomme *un point d'arrêt.* Cependant il arrivera souvent que les équations d'une telle courbe renferment encore une ou plusieurs autres courbes, finissant par la même valeur de ϱ. Alors on peut considérer ces courbes comme des branches d'une seule courbe, en les joignant par leurs points d'arrêt, de façon qu'elles aient en ce point une même tangente. C'est de cette manière qu'il faut se représenter la formation des *points de rebroussement de le seconde espèce.*

7. Voici les équations essentielles de quelques courbes généralement connues.

Ellipse: $\varrho = (\cos^2\omega + m^2 \sin^2\omega)^{-3/2}$; m est égal au rapport des axes: $\frac{p}{q}$, seule constante dont la valeur a de l'influence sur la forme. La tangente à l'un des sommets est la direction principale. La courbe est périodique, parce que la forme de la fonction $\varphi(\omega)$ ne change pas quand on pose $\omega = \pm\infty$. Pour $m = 1$, l'ellipse devient un cercle.

Hyperbole: $\varrho = \pm(\cos^2\omega - m^2 \sin^2\omega)^{-3/2}$, m étant le rapport des axes: $\frac{q}{p}$, seule constante dont dépend la forme. La tangente à un sommet est direction principale. ω a deux valeurs limites, savoir, $\omega = arc\ tg\left(\pm\frac{1}{m}\right)$. Mais l'équation renferme deux courbes,

qui, étant placées convenablement, seront réunies par un point d'inflexion à l'infini, ce qu'on reconnaît au changement du signe de ϱ.

Parabole: $\varrho = \frac{1}{\cos^3 \omega}$. Toutes les courbes sont semblables. La tangente au sommet est la direction principale. La courbe peut être considérée comme une courbe périodique, dont les périodes sont réunies par des points de rebroussement, parce que ϱ change de signe quand ω dépasse la valeur $\frac{1}{2}\pi$. Ces points se trouvent toutefois à l'infini, de sorte qu'on ne peut considérer qu'une seule periode.

La parabole peut être déduite de l'hyperbole, en posant $m = 0$.

Cycloïde, épicycloïde, hypocycloïde: $\varrho = \sin \mu \omega$. Cette équation donne la première courbe lorsque $\mu = 1$, la deuxième lorsque $\mu < 1$, la troisième pour $\mu > 1$. Toutes les cycloïdes sont semblables.

La direction principale est la tangente au moment où commence le mouvement.

La constante μ, qui détermine la forme de l'épicycloïde ou de l'hypocycloïde, est égale à $\frac{a}{a \pm 2b}$, lorsque a désigne le rayon du cercle fixe, b celui du cercle mobile.

Chaînette: $\varrho = \frac{1}{\cos^2 \omega}$. La direction principale est la tangente au point le plus bas. Toutes les courbes sont semblables.

Spirale logarithmique: $\varrho = \pm e^{\mu \omega} = \mu s$, ou $\varrho_{-1} = \mu \varrho$. Des valeurs différentes de μ donnent des formes différentes. La courbe a pour asymptotes un point et un cercle à rayon infiniment grand.

Développante du cercle: $\varrho = \omega = \pm \sqrt{2s}$, en supposant que la direction principale passe par l'origine, qui est le point où commence le développement. On reconnaît aussitôt un point de rebroussement et deux cercles asymptotes à rayons infiniment grands.

8. On voit, par ces exemples, que les courbes représentées par les équations les plus simples, en coördonnées rectilignes ou polaires, peuvent suivre des lois de courbure assez compliquées. Les courbes les plus simples, après le cercle, sont sans doute la spirale logarithmique et la développante du cercle, parce que dans la première le rayon varie en raison de l'arc, compté à partir d'un point déterminé, tandis que dans la seconde il est proportionnel à l'angle décrit par la tangente génératrice. Cependant, il y a des courbes qui ne sont pas moins simples que celles-là, savoir, les courbes dans lesquelles le rayon de courbure varie en raison inverse de l'arc s ou de l'angle ω, ou bien les courbes dans lesquelles la variation du rayon de courbure ou de la courbure elle-même, par rapport à s ou à ω, est proportionnelle au rayon ou à la courbure même, soit directement soit inversement. Toutes ces lois, qui sont certes les plus simples qu'on puisse imaginer, sont renfermées dans la loi plus générale que je me propose d'examiner maintenant.

9. Cette loi de courbure est exprimée par l'équation essentielle

$$\varrho_{-1} = \mu\, \varrho^n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Posons $\mu = c^{n-1}$, cette équation pourra être écrite sous la forme

$$c\, \varrho_{-1} = (c\, \varrho)^n,$$

d'où l'on voit que le facteur c, et par suite la constante μ, n'a point d'influence sur la forme de la courbe, excepté quand $n = 1$; c'est précisément la spirale logarithmique, qui est fournie par cette valeur de n (fig. 1*b* Pl. VI). La nature de cette influence est telle, que la courbe peut être plus ou moins recourbée; le point asymptote et le cercle infiniment grand, vers lesquels tendent les deux bouts de la courbe, existent pour toute valeur de μ, de sorte que le *type* général de cette forme reste conservé. Je fais observer encore, que les équations $\varrho = \pm e^{\mu w} = \mu\, s$ donnent

$$\text{pour } \omega = 0, \qquad s = \pm \frac{1}{\mu} \text{ et } \varrho = \pm 1$$

$$\text{„ } \omega = -\infty, \quad s = 0 \quad \text{„ } \varrho = 0$$

$$\text{„ } \omega = +\infty, \quad s = \pm\infty \quad \text{„ } \varrho = \pm\infty,$$

d'où l'on voit:

que la direction principale passe par le point où $\varrho = 1$;

que l'origine est le point asymptote, situé à une distance $\frac{1}{\mu}$, mesurée le long de l'arc à partir du point où $\varrho = 1$, de sorte qu'on peut fixer l'origine O sur une tangente menée à un point quelconque de la courbe;

que les deux branches renfermées dans les équations peuvent être réunies par leurs points asymptotes, et que cette réunion se fait sous la forme d'un point d'inflexion.

10. Examinons maintenant les formes fournies par d'autres valeurs de l'indice n.

Chaque valeur de n ne donne lieu qu'à une seule forme. Ainsi nous pouvons prendre dans l'équation (4) $\mu = 1$, et l'écrire simplement:

$$\varrho_{-1} = \varrho^n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

De cette équation dérivent les suivantes:

$$\varrho = \{(1-n)\omega\}^{\frac{1}{1-n}} = \{(2-n)s\}^{\frac{1}{2-n}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

dont la seconde, toutefois, ne convient pas à la valeur $n = 2$ (fig. 1*e*). Discutons donc ce cas-là en premier lieu. De l'équation

$$\varrho_{-1} = \varrho^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

l'on tire

$$\varrho = \pm \frac{1}{\omega} = \pm e^s \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

ce qui donne:

pour $s = 0$, $\omega = \pm 1$ et $\varrho = \pm 1$
„ $s = -\infty$, $\omega = \pm \infty$ „ $\varrho = 0$
„ $s = +\infty$, $\omega = 0$ „ $\varrho = \pm \infty$;

d'où l'on voit:

que l'origine est le point où $\varrho = 1$;

que la direction principale n'est jamais atteinte; celle-ci est par conséquent une droite asymptote de la courbe;

que le point asymptote, c'est-à-dire le point où $\varrho = 0$, ne peut être atteint par le point générateur se mouvant le long d'une

tangente, ou, en d'autres termes, que ce point ne peut être fixé sur une tangente menée par un point quelconque de la courbe, parce que, pour $\varrho = 0$, on a $s = -\infty$;

qu'enfin les deux branches, renfermées dans les équations (7) et (8), peuvent être unies par leurs droites asymptotes, et que cette réunion se fait sous la forme d'un point de rebroussement.

Pour s'assurer que la direction principale n'est pas située entièrement à l'infini, on formera l'équation de la développante, dont la longueur de l'arc sera représentée par s_1. On trouve

$$s_1 = -\omega \, lg \, \omega + \omega,$$

et il est facile de constater que le second membre tend vers zéro en même temps que ω, de sorte que l'origine des arcs de la développante est le point d'intersection de cette courbe avec l'asymptote de la courbe développée.

11. Reprenons maintenant les équations (5) et (6), et distinguons les trois cas:

$$n < 1$$
$$1 < n < 2$$
$$2 < n.$$

Premier cas: $n < 1$ (fig. 1 *a*). Les équations (6) donnent

pour $\omega = 0$: $s = 0$ et $\varrho = 0$

„ $\omega = \infty$: $s = \infty$ „ $\varrho = \infty$.

En général, les variables ω et s peuvent avoir des valeurs positives aussi bien que des valeurs négatives, et ces deux séries de valeurs correspondent à deux branches de la courbe, qui sont unies par un point d'inflexion, par un point de rebroussement ou bien sous la forme d'un sommet, selon que n est:

un nombre entier pair (en ce cas-ci toujours négatif) ou une fraction à numérateur pair;

un nombre entier impair (négatif) ou une fraction à numérateur et dénominateur impairs;

une fraction à dénominateur pair;

comme il est facile de le vérifier.

Considérons une seule branche. On voit immédiatement que l'origine est un point déterminé de la courbe, par lequel passe

en même temps la direction principale, tandis que la spirale finit par un cercle infiniment grand.

Deuxième cas: $1 < n < 2$ (fig. 1 *c* et *d*). On a

$$\text{pour } \omega = 0 \;:\; s = \infty \text{ et } \varrho = \infty$$
$$\text{„ } \omega = \infty \;:\; s = 0 \text{ „ } \varrho = 0,$$

en faisant abstraction des signes correspondants de ω, s et ϱ, ce qu'on peut faire quand on ne considère que la forme d'une des deux branches qui constituent la courbe. La réunion des deux branches se fait comme dans le cas précédent; seulement, ici ces points sont situés à l'infini, car l'un des deux bouts de la spirale est un point asymptote, qui en même temps est l'origine, et l'autre une droite asymptote, savoir la direction principale. Cette droite asymptote peut être située ou non tout à fait à l'infini. Pour discuter cette question, nous calculons la longueur de l'arc s_1 de la développante, pour laquelle nous trouvons

$$s_1 = \frac{1}{(2-n)(3-2n)} \{(1-n)\omega\}^{\frac{3-2n}{1-n}}$$

Il est évident que, pour $\omega = 0$, s_1 est égal à zéro lorsque $3-2n$ est négatif, parce que $1-n$ est toujours négatif, et infiniment grand, si $3-2n$ est positif. Par conséquent, la valeur $n = \frac{3}{2}$ sépare deux espèces de spirales, dans lesquelles la droite asymptote est située à l'infini (fig. 1 *c*) ou non (fig. 1 *d*). Pour cette valeur même on a

$$s_1 = 4 \, lg \, \omega.$$

Donc, cette spirale aussi a son asymptote à l'infini. C'est la courbe que M. Krause a discutée très amplement et qu'il a nommée: *antiloga.*

Troisième cas: $n > 2$ (fig. 1 *f*). Les équations (6) donnent:

$$\text{pour } \omega = 0, \quad s = 0 \text{ et } \varrho = \infty$$
$$\text{„ } \omega = \infty, \; s = \infty \text{ „ } \varrho = 0$$

Comme dans le premier cas, l'origine est un point déterminé de la courbe, par lequel passe la direction principale, mais ici le rayon de courbure commence en ce point par sa valeur infini-

ment grande. L'autre bout de la spirale est un point asymptote, situé, comme dans le cas de $n = 2$, sur une tangente quelconque à distance infinie.

12. En résumé, nous avons les espèces suivantes de formes spiriques, renfermées dans l'équation essentielle

$$\varrho_{-1} = \varrho^n :$$

Fig. 1 *a*; $n < 1$. La spirale commence par $\varrho = 0$ en un point déterminé, qui est l'origine, et finit par $\varrho = \infty$ en un cercle infiniment grand.

Fig. 1 *b*; $n = 1$. Le commencement devient un point asymptote, qui peut cependant être fixé sur la tangente génératrice. La direction principale va se déplacer.

Fig. 1 *c*; $1 < n \leqq \frac{3}{2}$. Le cercle infiniment grand s'étend en ligne asymptote, qui détermine la direction principale, mais qui cependant est située encore à l'infini.

Fig. 1 *d*; $\frac{3}{2} < n < 2$. La droite asymptote s'est rapprochée à distance finie.

Fig. 1 *e*; $n = 2$. Le point asymptote s'est éloigné à une distance infiniment grande. L'origine est en train de se déplacer vers l'autre bout de la spirale.

Fig. 1 *f*; $n > 2$. La droite asymptote est devenue un point déterminé.

13. J'ai dit que l'équation (5) renfermait les courbes les plus simples. En effet, on se convaincra sans peine de la vérité des résultats suivants :

Pour $n = -1$ ou $\varrho_{-1} = \frac{1}{\varrho}$, on a une courbe dans laquelle *le rayon de courbure est en raison inverse de son accroissement par rapport à l'angle* ω.

Pour $n = 0$ ou $\varrho = \omega$, *le rayon de courbure est proportionnel à l'angle décrit par la tangente.* C'est la développante du cercle.

Pour $n = 1$ ou $\varrho_{-1} = \varrho$, *le rayon de courbure et la courbure sont en raison directe de leurs accroissements par rapport à l'angle* ω. C'est la spirale logarithmique.

Pour $n = 2$ ou $\varrho_{-1} = \varrho^2$, *le rayon de courbure est en raison inverse de l'angle* ω, tandis qu'en même temps *le rayon de courbure*

et la courbure sont proportionnels à leurs accroissements par rapport à l'arc s.

Pour $n = 3$, *le rayon de courbure est en raison inverse de l'arc s*, et *la courbure est en raison inverse de son accroissement par rapport à l'angle* ω.

Pour $n = 4$, *la courbure est en raison inverse de son accroissement par rapport à l'arc s.*

14. En désignant par ϱ_{-2} le rayon de courbure de la deuxième développée de la courbe

$$\varrho_{-1} = \varrho^n,$$

c'est-à-dire le rayon de courbure de la développée de sa développée, on trouve la relation

$$\varrho_{-2} = n\,\varrho_{-1}^{\,2-\frac{1}{n}} = n\,\varrho_{-1}^{\,n'},$$

en posant $2 - \frac{1}{n} = n'$, et l'on voit que la première développée et par suite toutes les développées suivantes sont des spirales appartenant au même système.

En désignant par ± 0 et $\pm\infty$ des valeurs très-petites et très-grandes, positives ou négatives, et en faisant varier n de $+\infty$ à $-\infty$ avec des intervalles convenablement choisis, on obtient le tableau suivant, contenant des valeurs correspondantes de n et n' :

$$n = +\infty \quad 2 \quad \tfrac{3}{2} \quad \tfrac{4}{3} \ldots 1 + \frac{1}{\alpha-2} \quad 1 + \frac{1}{\alpha-1} \quad 1 + \frac{1}{\alpha} \ldots 1$$

$$n' = 2-0 \quad \tfrac{3}{2} \quad \tfrac{4}{3} \quad \tfrac{5}{4} \ldots 1 + \frac{1}{\alpha-1} \quad 1 + \frac{1}{\alpha} \quad 1 + \frac{1}{\alpha+1} \ldots 1$$

$$n = -\infty \quad -0 \quad +0 \quad \tfrac{1}{2} \quad \tfrac{2}{3} \quad \tfrac{3}{4} \ldots 1 - \frac{1}{\alpha-2} \quad 1 - \frac{1}{\alpha-1} \quad 1 - \frac{1}{\alpha} \ldots 1$$

$$n' = 2+0 \quad +\infty \quad -\infty \quad 0 \quad \tfrac{1}{2} \quad \tfrac{2}{3} \ldots 1 - \frac{1}{\alpha-3} \quad 1 - \frac{1}{\alpha-2} \quad 1 - \frac{1}{\alpha-1} \ldots 1$$

En appelant brièvement n et n' *les indices de la courbe* et *de sa développée*, on peut dire que, réciproquement, chaque valeur de n est l'indice de la développante d'une courbe dont l'indice est la valeur correspondante de n', du moins lorsque le développement commence par le bout de la spirale qui n'est pas situé à

l'infini. Maintenant, il y a une seule forme spirique dont les bouts sont situés tous deux à l'infini; c'est la fig. 1 *e*. En menant une tangente à cette courbe par un point quelconque, et en faisant rouler cette tangente le long de la courbe, le point qui devrait décrire la développante est situé à l'infini, soit dans la direction positive, soit dans la direction négative: on obtient de cette manière un cercle à rayon infiniment grand, positif ou négatif, selon qu'on déroule l'une moitié de la courbe ou l'autre. Ceci explique la valeur $n = \pm \infty$ pour $n' = 2$.

Les développées successives de la courbe fig. 1 *e* ont toutes des indices de la forme $1 + \frac{1}{\alpha}$, dans laquelle α parcourt tous les nombres dans l'ordre naturel; elles sont de la forme fig. 1 *c*, mais tendent de plus en plus vers la forme de la spirale logarithmique.

Cette dernière forme reste conservée dans toutes les développées, comme on le sait d'ailleurs.

En diminuant l'unité d'une fraction très petite $\frac{1}{\alpha}$, on obtient une spirale dont les développées successives ont toutes des indices de la forme $1 - \frac{1}{\alpha}$, α parcourant de nouveau tous les nombres, mais dans l'ordre inverse, jusqu'à 1. Pour cette valeur de α, on a $n = 0$: c'est l'indice de la développante du cercle, dont celui-ci est la développée.

Donc nous finissons, comme nous avions commencé, par le cercle.

15. Quant aux développantes que fournissent les spirales lorsque le développement commence en un point quelconque, je me borne à quelques observations, qui me semblent dignes d'attirer l'attention.

La développante de la spirale logarithmique possède une propriété qui n'est pas, je crois, généralement connue, savoir, que les développantes obtenues en commençant le développement en différents points, excepté à l'origine, sont toutes semblables. En effet, l'équation de la spirale logarithmique étant

$$\varrho = \mu\, s,$$

et le rayon de courbure ϱ_1 de sa développante étant en général égal à $s - c$, lorsque c désigne la longueur de l'arc pour le point où commence le développement, on a la relation:

$$\varrho = \mu\,(\varrho_1 + c)$$

ou

$$\frac{\varrho}{c} = \mu\left(\frac{\varrho_1}{c} + 1\right),$$

d'où l'on voit que, en prenant pour c différentes valeurs, on ne fait autre chose qu'allonger ou raccourcir tous les ϱ et ϱ_1 dans le même rapport, ce qui change les dimensions mais nullement la forme de la courbe, sauf dans le cas de $c = 0$.

Quant à la forme de cette développante, on conçoit qu'elle se compose de deux branches, correspondant aux deux branches de la spirale logarithmique, et unies par un cercle asymptote, extérieur pour l'une, intérieur pour l'autre branche; le rayon de ce cercle est égal à c. La première branche possède en outre un point de rebroussement.

16. En intégrant k fois de suite l'équation (6):

$$\varrho = \{(1-n)\omega\}^{\frac{1}{1-n}},$$

et en ajoutant chaque fois une constante, on obtient une équation de la forme

$$\varrho_k = A\,\omega^{k+\frac{1}{1-n}} + B\,\omega^{k-1} + C\,\omega^{k-1} + \ldots + L \ldots\ldots \quad (9)$$

et maintenant ϱ_k signifie le rayon de courbure de la $k^{\text{ième}}$ développante, tandis que les constantes B, C, ... L déterminent les points où chaque fois on a commencé le développement.

Le cas le plus intéressant se présente lorsque l'indice de ω dans le premier terme du second membre est un nombre entier, c'est-à-dire, lorsque n est de la forme $1 + \frac{1}{\alpha}$; la courbe développée est alors le cercle ou une de ses développantes (α négatif), ou bien une des développées de la spirale fig. 1 *e* (α positif). Dans le premier cas, l'équation (9) reste algébrique pour toute valeur

de k; dans le second cas, au contraire, elle devient transcendante dès que k devient égal à α.

Considérons en particulier les deux cas où l'indice $k + \frac{1}{1-n}$ est égal à k et à -1.

17. L'équation

$$\varrho_k = A\omega^k + B\omega^{k-1} + C\omega^{k-2} + \ldots + L \ldots\ldots\ldots (10)$$

est la $k^{\text{ième}}$ développante d'un cercle, dont le rayon est égal à $Ak(k-1)(k-2)\ldots 2$.

Les coefficients A, B, etc. déterminent les points où le développement de chaque courbe a commencé, ou plûtot les valeurs des rayons de courbure des développantes successives pour $\omega = 0$; car il peut arriver que le commencement du développement soit un point imaginaire. En tout cas, ces constantes peuvent avoir une valeur quelconque positive ou négative. Donc, le premier membre d'une équation réduite à zéro du $k^{\text{ième}}$ degré, égalé à ϱ_k, représente la $k^{\text{ième}}$ développante d'un cercle; et il est évident que chaque racine réelle de l'équation correspond à un point de rebroussement de la courbe, tandis que les dérivées successives de l'équation correspondent aux $k-1$ premières développantes du cercle.

L'équation

$$\varrho_k = \frac{A}{\omega} + B\omega^{k-1} + C\omega^{k-2} + \ldots + L \ldots\ldots\ldots (11)$$

représente la $k^{\text{ième}}$ développante de la spirale

$$\varrho = \pm \frac{2.\ 3.\ 4\ldots k\,A}{\omega^{k+1}} \ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

et peut toujours être considérée comme déduite d'une équation algébrique en ω du $k^{\text{ième}}$ degré, en divisant celle-ci par ω. Les racines réelles de cette équation correspondent encore à des points de rebroussement de la courbe (11).

18. Prenons comme exemple l'équation

$$\omega^4 - 3\omega^3 - 12\omega^2 + 45\omega - 42 = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

d'où l'on déduit pour les deux cas, mentionnés dans le par précédent:

$$\varrho_4 = \omega^4 - 3\omega^3 - 12\omega^2 + 45\omega - 42 \qquad \varrho_4 = -\frac{42}{\omega} + \omega^3 - 3\omega^2 - 12\omega + 45$$

$$\varrho_3 = 4\omega^3 - 9\omega^2 - 24\omega + 45 \qquad \varrho_3 = \frac{42}{\omega^2} + 3\omega^2 - 6\omega - 12$$

$$\varrho_2 = 12\omega^2 - 18\omega - 24 \qquad \varrho_2 = -\frac{84}{\omega^3} + 6\omega - 6$$

$$\varrho_1 = 24\omega - 18 \qquad \varrho_1 = \frac{252}{\omega^4} + 6$$

$$\varrho_0 = 24 \qquad \varrho_0 = -\frac{1008}{\omega^5}$$

Après avoir construit le cercle $\varrho_0 = 24$ (fig. 2) et les deux branches de la courbe $\varrho_0 = -\frac{1008}{\omega^5}$ (fig. 3 *a* et *b*), on calculera les valeurs de ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 et ϱ_4 pour une certaine valeur de ω, par exemple $\omega = 0$ pour les développantes du cercle, $\omega = 3$ pour les branches positives et $\omega = -3$ pour les branches négatives des développantes de l'autre courbe, et on placera ces longueurs par leurs extrémités perpendiculairement l'une sur l'autre, en ayant égard à la règle du par. 5, concernant les signes des rayons de courbure d'une courbe et de sa développée. Enfin, on n'aura qu'à achever les développements par la construction, pour trouver les points de rebroussement de la dernière développante, correspondants aux racines réelles de l'équation (13). On voit immédiatement qu'il y a une racine positive: la valeur de ω au point x_2; et une racine négative: la valeur de ω au point x_1. Mais, en outre, il est évident que le point z, où ϱ_4 a une valeur absolue minimum, indique l'existence d'un couple de racines imaginaires. En diminuant ϱ_4 de cette valeur, le point z se confond avec le point x_3, et alors l'équation (13) a deux racines égales; ces racines deviennent différentes quand on continue à raccourcir ϱ_4.

19. A l'aide des figures 2 et 3, mais surtout de la première, on peut élucider d'une manière fort simple la plupart des propriétés des équations algébriques de degré supérieur.

Dans toute solution graphique d'une telle équation, une augmentation ou une diminution des racines correspond à un déplacement de l'origine, ici de la direction principale. Mais la figure

2 montre clairement l'effet d'un certain changement de la direction principale sur l'équation proposée et, de plus, sur toutes ses dérivées. Ainsi, par exemple, en tournant la direction principale vers le point du cercle où commence le développement, on doit avoir $\varrho_1 = 0$ pour $\omega = 0$, c'est-à-dire le coefficient de ω^{k-1} dans l'équation (10) doit être zéro. De même, si l'on prend pour direction principale la tangente à la deuxième développante, menée par un de ses points de rebroussement, il faut faire disparaître le coefficient de ω^{k-2}, et ainsi de suite.

On voit, en outre, de quelle manière un changement de la direction principale peut avoir pour résultat, non-seulement qu'une ou plusieurs racines changent de signe, mais qu'en même temps le nombre des *variations* et des *permanences* de l'équation proposée varie. Pour cela, il suffit d'observer qu'en parcourant les rayons de courbure des développantes consécutives du cercle, correspondantes à $\omega = 0$, depuis la dernière développante jusqu'au centre du cercle, chaque fois qu'on tourne à gauche, en passant d'un rayon au suivant, l'on aura une variation, et chaque fois qu'on tourne à droite, une permanence. De cette manière, on pourrait démontrer géométriquement le théorème connu de Budan.

20. Réciproquement, les propriétés des équations algébriques donnent lieu à des propriétés géométriques de courbes telles que les montrent les fig. 2 et 3. Je n'en donnerai qu'un seul exemple très simple.

En général, la $k^{\text{ième}}$ développante du cercle possède k points où le rayon de courbure a une même valeur. La somme des valeurs correspondantes de ω est égale à $-\frac{B}{A}$. Mais, en différentiant $k-1$ fois de suite l'équation (10), on trouve finalement:

$$\varrho_1 = \mathrm{A}\,k\,(k-1)\ldots 3{,}2\,\omega + \mathrm{B}\,(k-1)\,(k-2)\ldots 3{,}2.$$

En substituant dans cette équation successivement les k valeurs de ω, indiquées ci-dessus, puis ajoutant, on trouve:

$$\Sigma\,(\varrho_1) = 0;$$

donc: *si l'on cherche dans la $k^{\text{ième}}$ développante du cercle* k *points*,

où la courbure soit la même, la somme algébrique des rayons de courbure dans les points correspondants de la développante est égale à zéro.

21. Enfin, j'appelle l'attention sur quelques relations remarquables entre les racines des équations du deuxième, du troisième et du quatrième degré et les valeurs que prennent ces équations quand on y substitue les racines de leurs dérivées. Les calculs toutefois étant assez longs, je ne citerai que les résultats.

Je suppose qu'on ait chassé le deuxième terme dans chacune des équations susdites. L'équation du deuxième degré est alors simplement

$$\varrho_2 = \omega^2 + a.$$

En différentiant et en nommant ϱ'_2 la valeur de ϱ_2 pour $\varrho_1 = 0$, et ω'' la valeur de ω pour $\varrho_2 = 0$, on trouve d'abord aisément:

$$\omega'' = \pm\sqrt{-\varrho_2'}.$$

Pour éviter les fractions, j'écris l'équation du troisième degré de la façon suivante:

$$\varrho_3 = \omega_3 + 3\,a\omega + 2\,b.$$

En différentiant deux fois, et désignant par $(\alpha)\,\varrho_3''$ et $(\beta)\,\varrho_3''$ les deux valeurs de ϱ_3 correspondantes à $\varrho_2 = 0$, on trouve:

$$(\alpha)\,\varrho_3'' + (\beta)\varrho_3'' = 4\,b$$
$$(\alpha)\,\varrho_3''\,.\,(\beta)\varrho_3'' = 4\,a^3 + 4\,b^2.$$

Ensuite, la valeur ϱ_3' de ϱ_3 pour $\varrho_1 = 0$ est égale à $2b$, et la formule de Cardan donne la relation:

$$\omega''' = \sqrt[3]{-\tfrac{1}{2}\varrho_3' + \tfrac{1}{2}\sqrt{(\alpha)\varrho_3''.(\beta)\varrho_3''}} + \sqrt[3]{-\tfrac{1}{2}\varrho_3' - \tfrac{1}{2}\sqrt{(\alpha)\varrho_3''.(\beta)\varrho_3''}},$$

ω''' désignant la valeur de ω pour $\varrho_3 = 0$.

Soit enfin

$$\varrho_4 = \omega^4 + 6\,a\omega^2 + 8\,b\omega + c$$

l'équation du quatrième degré, et distinguons les trois valeurs de ϱ_4 pour $\varrho_3 = 0$ par

$$(\gamma)\,\varrho_4''',\ (\delta)\,\varrho_4''',\ (\varepsilon)\,\varrho_4''',$$

les deux valeurs de ϱ_4 pour $\varrho_2 = 0$ par

$$(\alpha)\,\varrho_4'',\ (\beta)\,\varrho_4'',$$

et la valeur de ϱ_4 pour $\varrho_1 = 0$, par ϱ_4'; on obtient:

$$(\gamma)\,\varrho_4'''.\ (\delta)\,\varrho_4'''.\ (\varepsilon)\,\varrho_4''' = c^3 - 18\,a^2c^2 + 216\,ab^2c + \\ + 81\,a^4c - 432\,b^4 - 216\,a^3b^2\,;$$

la somme des produits deux à deux, somme qui peut être désignée par le symbole $\Sigma\,(\varrho_4.\,\varrho_4)$, est:

$$\Sigma\,(\varrho_4'''.\,\varrho_4''') = 3\,(c^2 - 12a^2c + 27a^4 + 72\,ab^2).$$

Ensuite:

$$(\gamma)\,\varrho_4''' + (\delta)\,\varrho^{4'''} + (\varepsilon)\,\varrho_4''' = 3\,(c - 6\,a^2)$$
$$(\alpha)\,\varrho_4''.\ (\beta)\,\varrho_4'' = c^2 - 10\,a^2c + 25\,a^4 + 64\,ab^2$$
$$(\alpha)\,\varrho_4'' + (\beta)\,\varrho_4'' = 2\,c - a^2$$
$$\varrho_4' = c$$

D'un autre côté, la valeur ω''' de ω pour $\varrho_4 = 0$ est, comme on sait, égale à

$$\pm\sqrt{z_1} \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{z_2} \pm \sqrt{z_3}\,,$$

z_1, z_2 et z_3 étant les racines de l'équation

$$z^3 + 12az^2 + 4\,(9a^2 - c)z - b^2 = 0,$$

de manière qu'on doit avoir $\sqrt{z_1z_2z_3} = -b$. Maintenant on trouve:

$$z = -4a + 2\sqrt[3]{a^3 - ac + 4b^2 + \sqrt{(a^3 - ac + 4b^2)^2 - \tfrac{1}{27}(3a^2 + c)^3}} \\ + 2\sqrt[3]{a^3 - ac + 4b^2 - \sqrt{(a^3 - ac + 4b^2)^2 - \tfrac{1}{27}(3a^2 + c)^3}}.$$

Quoique je n'aie pu réussir à exprimer ω^{IV} en fonction de ϱ_4''', ϱ_4'' et ϱ_4', de la même manière que ω''' en fonction de ϱ_3'' et ϱ_3', et ω'' en fonction de ϱ_2', je crois pourtant qu'il est assez important de fixer l'attention sur la circonstance, que l'expression sous le signe de la racine carrée, étant développée, est précisément égale à

$$-\tfrac{1}{27}\,((\gamma)\,\varrho_4'''.\ (\delta)\,\varrho_4'''.\ (\varepsilon)\,\varrho_4''').$$

DESCRIPTION DU GENRE PARASCORPIS

ET DE SON ESPÈCE TYPE,

(avec figure Planche VII)

PAR

P. BLEEKER.

Les mers du Cap de Bonne Espérance nourrissent une espèce voisine des Scorpis CV., mais se distinguant génériquement par une large fente buccale, par la membrane interbranchiale qui est fort étroite et profondément échancrée, par la dorsale à 12 épines et à partie molle plus courte que la partie antérieure, par le nombre peu considérable des rayons de la dorsale et de l'anale (14 à 15 seulement), par les écailles qui sont beaucoup plus petites, etc. La physionomie de l'espèce est fort différente de celle des espèces de Scorpis, par le profil droit et pointu, par le profil peu convexe du ventre, par la large fente de la bouche et par la forme de la dorsale, dont les épines médianes sont plus longues que les postérieures.

PARASCORPIS Blkr.

Corpus oblongum subovale valde compressum squamis ctenoideis valde parvis (130 circ. in serie longitudinali). Caput superne, rostro, genis, ossibusque maxillari, mandibulari et opercularibus squamatum. Rictus magnus obliquus. Maxilla inferior prominens

ramis compressis elevatis. Dentes maxillis pluriseriati parvi graciles conici acuti; vomerini, palatini et pharyngeales minimi. Os praeorbitale, praeoperculum et interoperculum denticulata. Operculum spina vera nulla. Membrana interbranchialis valde angusta usque sub oculi dimidio anteriore incisa. Pinnae impares dense squamatae; dorsalis indivisa spinis 12 et radiis 5, antice spina procumbente nulla; pectorales acutiuscule rotundatae; ventrales post basin pectoralium insertae, analis spinis 3 et radiis 14 vel 15; caudalis emarginata radiis fissis 15. Squamae inguinales elongatae vel compositae nulla. Pseudobranchiae. Ossa pharyngealia inferiora non unita gracilia elongata. B. 7.

Parascorpis Typus Blkr. Fig.

Parascorp. corpore oblongo elevato, linea dorsali linea ventrali multo convexiore, altitudine 2¼ circ. in ejus longitudine absque, 3 fere in ejus longitudine cum pinna caudali; latitudine corporis 3½ fere in ejus altitudine; capite acutiusculo 3 fere in longitudine corporis absque, 3⅔ circ. in longitudine corporis cum pinna caudali, paulo altiore quam longo; latitudine capitis 2⅔ fere in ejus longitudine; linea rostro-frontali recta; linea interoculari valde convexa; oculis diametro 4 circ. in longitudine capitis, minus diametro 1 distantibus; naribus medio circ. oculum inter et rostri apicem ante pupillam perforatis, non contiguis, posterioribus oblongis patulis, anterioribus brevitubulatis; rostro acuto apice ante iridis partem inferiorem sito, oculo non longiore; maxilla superiore non protractili, sub oculi parte posteriore desinente, 2 in longitudine capitis; maxilla inferiore antice truncata; dentibus maxillis minimis, vomerinis in vittam Λ-formem, palatinis utroque latere in vittam gracillimam dispositis; linea laterali curvata tubulis simplicibus bene conspicuis notata; nucha angusta carinam obtusam efficiente; cauda parte libera aeque longa circ. ac postice alta; squamis minimis, 130 circ. in serie longitudinali angulum aperturae branchialis superiorem inter et basin pinnae caudalis, 75 circ. in serie transversali basin ventralis inter et dorsalem quarum plus quam

20 lineam lateralem inter et spinas dorsales medias; pinna dorsali parte spinosa parte radiosa paulo longiore dimidio basali tantum squamata spinis mediocribus mediis ceteris longioribus corpore quadruplo circ. humilioribus, parte radiosa tota fere squamata parte spinosa non altiore triplo circ. longiore quam alta margine superiore convexa postice rotundata; pectoralibus capitis parte postoculari longioribus, radiis mediis radiis subsuperioribus brevioribus; ventralibus acutis pectoralibus non vel vix longioribus; anali tota fere squamata spinis validis 2a et 3a subaequalibus oculo non vel vix longioribus, parte radiosa forma, altitudine et longitudine subaequali; caudali tota fere squamata profunde emarginata lobis acutis capite paulo brevioribus; colore corpore pinnisque dilute fusco; iride rosea margine orbitali fusca margine pupillari aurea.

B. 7. D. 12/15. P. 1/15. V. 1/5. A. 3/14 vel 3/15. C. 1/15/1 et lat. brev.

Hab. Promontorium bonae spei, in mari.

Longitudo speciminis unici 193‴.

La Haye, Janvier 1875.

PRÉPARATION DE L'ACÉTATE D'AMMONIAQUE ET DE L'ACÉTAMIDE,

PAR

J. A. ROORDA SMIT.

Acétate d'ammoniaque. Ordinairement on prépare l'acétate d'ammoniaque en saturant par NH_3 l'acide acétique cristallisable.

La méthode suivante, que j'ai employée pour obtenir de grandes quantités d'acétate d'ammoniaque cristallisé et d'acétamide, est beaucoup plus simple et plus expéditive.

L'acide acétique cristallisable étant introduit dans un ballon spacieux et chauffé au bain-marie, on ajoute successivement de petits fragments de carbonate d'ammoniaque solide. Ceux-ci se dissolvent immédiatement avec une vive effervescence, et il est facile de neutraliser ainsi complétement, en peu de temps, de grandes quantités d'acide acétique. Par le refroidissement du liquide, et après un repos plus ou moins long, il s'en sépare de grands cristaux d'acétate d'ammoniaque.

Voici ce qui se passe dans cette opération. A la température du bain-marie, le carbonate d'ammoniaque se dissocie entièrement en NH_3, CO_2 et eau: $(NH_4)HCO_3 = H_2O + CO_2 + NH_3$. Cette dissociation a déjà lieu à 76°, et la tension des gaz dégagés est égale environ, à cette température, la pression atmosphérique. En même temps, l'acétate d'ammoniaque reste fondu à la température du bain-marie. Il y a donc, en réalité, passage d'un courant d'ammoniaque et d'acide carbonique, ce dernier gaz traversant la masse sans être absorbé.

Acétamide. Pour obtenir l'acétamide, on a ordinairement recours à la distillation de l'acétate d'ammoniaque. Dans cette distillation, il se dégage d'abord de l'ammoniaque libre, puis de l'acide acétique cristallisable; enfin, de 200° à 222°, il passe de l'acétamide presque pur, qui, par une nouvelle distillation, dans laquelle on recueille à part les produits volatilisés de 215° à 222°, peut être obtenue à l'état de pureté parfaite. Les produits distillés au-dessous de 200°, qui sont toujonrs acides, peuvent, après avoir été neutralisés par l'ammoniaque, fournir une nouvelle quantité d'acétamide.

Au lieu de saturer par l'ammoniaque, il est toutefois plus simple d'employer, ici également, du carbonate d'ammoniaque. Les produits distillés au-dessous de 200° sont alors, tout comme l'acide acétique dans la préparation de l'acétate d'ammoniaque, chauffés au bain-marie dans un ballon de grande capacité, et neutralisés par l'addition de carbonate d'ammoniaque.

Ensuite, ils peuvent être transformés, par une nouvelle distillation, en acétamide.

En faisant usage de cette méthode, il est facile d'obtenir, dans un temps relativement court, la quantité théorique d'acétamide qui correspond à l'acétate d'ammoniaque employé.

Cette méthode a encore un autre avantage. L'acétate d'ammoniaque et l'acétamide sont tous les deux assez chers; or, préparés par la méthode en question, ils ne reviennent guère qu'à $\frac{1}{3}$ du prix commercial ordinaire.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR LA NATURE DES LENTICELLES
ET LEUR
DISTRIBUTION DANS LE RÈGNE VÉGÉTAL,

PAR
J. C. COSTERUS.

RECEIVED
JUN 21 1876
DEPT. OF AGRICULTURE.

A la surface d'un grand nombre de tiges et de racines on rencontre des petits corps elliptiques, allongés dans le sens longitudinal ou transversal, et qui, à cause des différences existant entre eux et les verrues, les épines, etc., ont reçu une désignation spéciale et sont connus, depuis 1826, sous le nom de *lenticelles* Le premier travail consacré à ces organes, celui de Guettard (*Mémoires de l'Académie des sciences*), date de 1745. On les connaît donc depuis plus d'un siècle, et la comparaison de tous les écrits publiés à leur sujet montre que les opinions émises sur leurs usages et leur signification morphologique ont considérablement varié [1]). Successivement on a regardé les lenticelles comme des glandes, comme des organes respiratoires, comme des sorédies, des sores et des bulbilles non développés, comme du périderme partiel, comme des poils détruits et en même temps comme des

[1]) Pour le résumé historique, ainsi que pour plus de détails concernant les recherches qui me sont propres, voir ma Dissertation: *Het wezen der lenticellen en hare verspreiding in het plantenrijk*, 1875. M. Stahl (*Bot. Zeit*, 1873, nº. 36—39) a également énuméré les principaux écrits qui ont trait à cette question.

producteurs de fentes longitudinales, etc. Le plus généralement, toutefois, on s'était accordé à voir dans les lenticelles un périderme partiel, à la suite de M. de Mohl, dont les recherches étaient restées, jusqu'en 1871, les plus exactes qu'on possédat à ce sujet. Mais en 1871, et surtout deux ans après, cette opinion fut ébranlée fortement. M. Trécul et M. Stahl étudièrent de nouveau, indépendamment l'un de l'autre, le développement et la structure anatomique des lenticelles, et réussirent ainsi, le second d'une manière plus complète que le premier, à obtenir aussi des indications plus exactes concernant le rôle de ces organes. M. Stahl déclare sans hésitation que les lenticelles ne servent à rien d'autre qu'à la respiration, et bien qu'il n'ait pu apporter à l'appui de son opinion aucune expérience physiologique concluante, on se sent très enclin, après la lecture de son travail, à partager sa manière de voir. Néanmoins, de nouvelles recherches ne m'ont pas paru inutiles, 1°. parce que des expériences physiologiques sont nécessaires, 2°. parce que, si la théorie proposée est vraie, on devra aussi trouver les lenticelles généralement répandues dans le règne végétal, 3°. parce que le Mémoire de M. Stahl ne nous apprend rien de positif touchant la valeur morphologique des lenticelles. Ce sont ces raisons qui m'ont conduit à reprendre l'étude de ce sujet et, après avoir vérifié les principaux résultats obtenus par les auteurs précédents, à tâcher d'étendre un peu, dans différentes directions, les connaissances déjà acquises.

a. Distribution et développement.

Mes recherches ayant été entreprises au commencement de l'hiver, il n'était pas facile de me procurer les matériaux nécessaires. Toutes les plantes employées d'ordinaire aux investigations de ce genre, se trouvaient naturellement dans un état qui ne permettait pas d'étudier le développement des lenticelles. Quelques plantes de serre se prêtaient à l'examen, mais leur nombre était trop petit pour que, à leur aide, on pût espérer ajouter rien d'essentiel à ce que nous ont appris les observations de M. Stahl. Par hasard,

toutefois, mon attention tomba sur une racine aérienne de *Philodendron Selloum* C. Kch, qui présentait manifestement des lenticelles à sa surface. Bien qu'aucun des observateurs antérieurs n'ait signalé l'existence de ces organes chez les Monocotylédones, et que M. de Mohl pense même qu'ils sont la propriété exclusive des Dicotylédones, le phénomène était trop nettement accusé pour laisser des doutes sur l'identité de ces lenticelles avec ce qui est universellement connu sous ce nom. Je ne tardai pas à m'assurer, d'ailleurs, que plusieurs autres Monocotylédones possèdent également des lenticelles, de sorte que je pus choisir, comme première partie de ma tâche, l'histoire du développement des lenticelles chez des plantes de cet embranchement. Je vais résumer brièvement ce que mes observations ont fait connaître à cet égard.

Le *Tornelia fragrans* Gutier montre sur ses racines aériennes des lenticelles de figure très variée, dont deux formes principales sont représentées, en section transversale, dans les fig. 1 et 5 (Pl. VIII). Dans la fig. 1, on voit le périderme (*c*) rompu par un tissu particulier (*a*), qui se distingue clairement du premier. Tandis que *c* est composé de cellules serrées, à parois épaisses, *a* est formé d'éléments arrondis et à parois minces, qui ça et là sont réunis en longues lignes noires, — canaux intercellulaires. Cette différence est surtout facile à saisir sur les sections tangentielles (voir fig. 2 et 3). Les fig. 1 et 5 montrent en outre comment les deux tissus sont nourris: le périderme par le phellogène (*d*), la lenticelle par la couche formatrice (*b*).

En considérant maintenant la fig. 5, on remarque qu'ici, outre les cellules *a*, il existe encore une autre couche (*a'*), qui ressemble beaucoup au périderme, attendu que ses cellules sont aussi en contact intime les unes avec les autres. Dans des lenticelles encore plus âgées, qui toutefois n'ont pu être figurées, on trouve sous *a'* de nouveau une couche *a*, sous celle-ci une couche dont les caractères s'accordent de nouveau avec ceux de *a'*, etc. Un fait constant, toutefois, c'est que les couches *a'* ont toutes, ou à une seule près, subi une rupture. De ce fait, on peut conclure avec certitude que la couche formatrice commence par donner naissance à des cellules

rondes et lâches (*a*), et qu'après cela seulement elle dépose une couche plus dense (*a'*). Plus tard, il se forme de nouveau des cellules de la première espèce; mais celles-ci exercent une pression sur la couche précédente, ce qui en occasionne la rupture. Les mêmes phénomènes continuent ensuite à se reproduire, et ainsi s'explique la structure spéciale de ces lenticelles et de beaucoup d'autres, structure en couches successives, qui avait déjà été remarquée par M. Stahl chez des Dicotylédones.

Le mode de production est éclairci par la fig. 6. Le phellogène a déjà déposé quelques rangées de périderme lorsque la couche formatrice commence à se montrer à son tour. Quelques cellules de l'écorce se divisent par des cloisons tangentielles, et forment ainsi un tissu (*b*), qui exerce une pression sur l'épiderme et donne par là lieu à une petite élevure. Il est très possible que la couche formatrice ne consiste pas uniquement en cellules corticales divisées, et qu'il s'y joigne quelques cellules phellogéniques; mais il est hors de doute que ces dernières ne forment alors qu'une fraction très peu importante de l'ensemble. Si la pression de la couche formatrice augmente, le périderme finit par se rompre et par livrer passage aux produits les plus extérieurs de la couche formatrice; l'aspect devient alors à peu près le même que dans la fig. 1. Il résulte de cet exposé, que la production des lenticelles offre ici beaucoup d'analogie avec ce qui se passe, d'après M. Stahl, chez le *Salisburia* et nombre d'autres tiges subérifères. On doit seulement tenir note de cette différence, que dans les végétaux étudiés par M. Stahl la couche formatrice provient uniquement de la division du phellogène, tandis que chez le *Tornelia* elle est essentiellement composée de cellules corticales divisées.

Tout autre est l'explication de l'origine des lenticelles que donne M. Germain de Saint-Pierre (*Dictionnaire de botanique*, 1870). Même après la publication du Mémoire de M. Stahl, il soutient qu'elles prennent naissance dans les points où l'épiderme a subi une perte de substance, sous la forme, par exemple, d'un poil ou d'un aiguillon. Partout où la plante reçoit une blessure, il devrait, d'après cela, se former une lenticelle. La racine du *T. fragrans*

ne vérifie pas cette conséquence. Si l'on fait une coupe transversale du tissu subéreux qui se trouve au-dessus d'une fente ou d'une blessure, on voit le phellogène se continuer sans modification sous cette fente ou blessure, et occupé à produire en dehors des cellules subéreuses ordinaires, serrées les unes contre les autres. Surtout sur une section tangentielle (fig. 4), la forme de ces cellules, comparée à celle de la fig. 3, est très nettement caractérisée.

Des lenticelles se laissent aussi découvrir facilement sur les racines aériennes de plusieurs espèces de *Philodendron*. La coupe transversale d'une jeune racine de *Ph. cuspidatum* C. Kch. montre en divers points, au-dessus de l'épiderme pourvu de fibrilles radicales, des proliférations cellulaires dues à la division radiale et tangentielle d'un petit nombre de cellules de l'écorce. Une pareille prolifération est représentée, fortement grossie, dans la fig. 7. Comme on le verra, ce n'est autre chose qu'une couche formatrice (*b*), qui, par conséquent, prend naissance d'une manière tout à fait indépendante des poils radicaux (*w*). Dans la fig. 8 l'épiderme est déjà rompu; les cellules extérieures, qui ici se touchent encore de tous côtés, ont subi dans la fig. 9 un écartement, par suite de l'augmentation de la pression interne, et présentent alors la forme arrondie habituelle.

Chez le *Ph. Selloum* C. Kch. la production des lenticelles se fait à peu près de la même manière que dans l'espèce précédente. Mais les lenticelles ainsi formées disparaissent bientôt par l'apparition d'un périderme, qui prend naissance dans les 5e et 6e rangées de cellules, par conséquent au-dessus des lenticelles, et qui est cause que toutes les parties situées en dehors sont isolées et se dessèchent. Malgré cela, le nombre des lenticelles, sur des racines déjà anciennes, est encore assez considérable, de sorte qu'il y a lieu de présumer que de nouvelles lenticelles se fraient un passage à travers le périderme. L'examen direct confirme cette prévision; on voit distinctement, au-dessous du phellogène, quelques cellules corticales offrir le phénomène de la division et constituer ainsi une couche formatrice; on reconnaît,

en outre, que cette couche formatrice ne se compose pas en partie de cellules de phellogène, mais est exclusivement formée de cellules corticales.

Les *Ph. bipennifolium* S., *Ph. cardiophyllum* C. Kch, *Ph. Imbé* S., *Ph. crassinervium* Ldl, et probablement aussi le *Ph. cannaefolium* Mart., duquel je n'ai pu examiner que de jeunes racines aériennes, se rattachent, à certains détails près, au *Ph. Selloum.*

Chez une de ces plantes, le *Ph. bipennifolium*, il se présente une particularité que je ne puis pas passer sous silence. En différents points de la surface on voit des élevures rouges, dues manifestement à ce que l'épiderme a été éloigné du tissu sous-jacent; parfois ces élevures s'ouvrent, et alors elles acquièrent de la ressemblance avec les lenticelles. La cause de ce phénomène se trouve dans la formation du périderme, et voici comment cette cause agit. En dessous de l'épiderme *e* (fig. 10), on voit deux rangées de cellules épaissies (*g*), qui paraissent former avec lui un seul tout. Ce n'est, en effet, que dans la rangée suivante, c'est-à-dire dans la 4e rangée de cellules à partir de l'épiderme, que le liège commence à se montrer. Lorsque le phellogène a atteint une certaine épaisseur, il arrive assez souvent que l'épiderme (en même temps que les deux rangées de cellules épaissies) se fende sur un ou plusieurs points. Par là, la pression mutuelle de l'épiderme et du phellogène devient sur d'autres points moins forte, et, qui plus est, il se forme même en certains endroits, entre les deux tissus, des espaces plus ou moins grands, semblables à celui qui est représenté en coupe transversale dans la fig. 10. Les cellules *p*, qui le remplissent, sont les premières cellules péridermiques, mais elles diffèrent par leur forme, et aussi par leur union moins intime, des éléments du périderme ordinaire. Lorsque les rangées de cellules subéreuses augmentent progressivement en nombre, il n'est pas rare que l'espace déjà rempli s'ouvre au sommet, et forme ainsi une petite saillie ayant l'apparence d'une lenticelle. Si au contraire cette rupture ne se produit pas, on voit seulement les élevures rouges dont il a été question au commencement. La couleur rouge s'explique très simplement; l'épiderme

est d'un rouge-brun foncé; dans les points où des cellules subéreuses lâches *p* sont interposées entre lui et le phellogène, il y a en même temps de l'air, et c'est précisément cet air qui change la couleur foncée en une teinte plus claire.

Tornelia dilacerata S. Il est ici parlé séparément de cette plante parce que, dans la production de ses lenticelles, elle s'éloigne du *T. fragrans*. Sur une coupe transversale d'une jeune racine aérienne on remarque, çà et là, des points où les cellules sont en train de se diviser, d'où résultent des rudiments de périderme ou de lenticelles. Quelques-unes de ces proliférations percent à travers l'épiderme, d'autres restent cachées. Un peu plus tard, il s'ajoute, au côté interne des unes et des autres, une couche de cellules épaissies. Celles-ci mettent sans doute obstacle au libre accès de l'air; du moins on pourrait le conclure de la circonstance que, après cette interposition, les proliférations cellulaires qui ont traversé l'épiderme se développent par l'adjonction à leur face interne de séries alternatives de cellules à parois minces et à parois épaisses; chacune de ces couches déterminant la rupture de la précédente, le passage se trouve ainsi alternativement rétabli et intercepté. Ces tissus deviennent donc de véritables lenticelles. Les autres, au contraire, qui ne s'étaient pas montrés au dehors, restent aussi plus tard recouverts par l'épiderme, et ils continuent à croître uniquement par des couches de cellules à parois épaisses; ici, il se forme donc du périderme. Il est certainement remarquable que, de deux tissus parfaitement semblables à l'origine, l'un puisse se transformer en lenticelles et l'autre en périderme, selon que les circonstances l'exigent. Cette remarque a surtout de l'importance par rapport aux *Anthurium*, parmi lesquels j'ai examiné les *A. lucidum* Kth, *Sellowianum* Kth et *fissum* Hort. Sur les racines aériennes de ces plantes se voient de petites taches brunes, qu'on reconnaît pour des productions subéreuses quand on étudie une coupe transversale. Il est impossible de décider si ce sont des commencements de périderme ou de lenticelles, vu que dans les parties les plus anciennes on ne trouve ni l'un ni l'autre de ces deux tissus. Mais on sera

probablement dans le vrai en disant que ces rudiments de tissu subéreux peuvent se développer, soit en périderme soit en lenticelles, suivant les besoins de la plante. Plus loin, je rapporterai une expérience qui avait pour objet de modifier ces besoins dans un sens déterminé.

Les lenticelles existent aussi chez les cryptogames, bien qu'on ne puisse les signaler d'une manière certaine que dans le genre *Angiopteris*. On sait que la tige de ces plantes (avec les bases des pétioles et les stipules qu'elles supportent) vit pendant un temps considérable. Comme la pénétration directe de l'air est empêchée par une couche de périderme, on peut s'attendre, à priori, à ce que l'air s'introduise par des voies spéciales, et peut-être bien par des lenticelles. Sous ce rapport, l'attention est attirée par les taches brunes, que M. Harting (*Monographie des Marattiacées* etc., 1853) a déjà décrites comme des lenticelles, et où, en accord avec ce que l'on sait maintenant de la fonction de ces organes, on reconnaît immédiatement, sur la coupe transversale (fig. 11), les cellules rondes (*a*), la couche formatrice (*b*) et les lignes aérifères caractéristiques. La fig. 12 éclaircit l'histoire évolutive, qui est très simple. En un point déterminé (dans la fig. 12 c'est une saillie, et tel est du reste fréquemment le lieu de naissance d'une lenticelle), quelques cellules corticales commencent à se diviser, d'où résulte un tissu qui surpasse le phellogène (*d*) en épaisseur. Les produits (*a*) de ce tissu (*b*) s'arrondissent et refoulent peu à peu vers les côtés le périderme, jusqu'à ce qu'ils atteignent la surface. L'étendue de la lenticelle augmente notablement, parce que, à son pourtour, le périderme se détache en fragments.

Les lenticelles qu'on trouve sur les pétioles de l'*Angiopteris* n'offrent pas un intérêt moindre. Les taches noires qui se montrent à des distances assez régulières à la surface de l'épiderme, et qui vers le haut et le bas se terminent en une ligne saillante plus claire, sont, quant à leur développement, de vraies lenticelles. Pour bien comprendre ce développement, jetons un coup d'œil sur la fig. 16, où l'épiderme est indiqué par *e* et les faisceaux vasculaires

par *v*; entre ces deux parties on voit un cylindre *i*, qui dans les tiges jeunes est fermé sur tout son pourtour. Ce cylindre consiste en cellules allongées et, à un certain âge, fortement épaissies; la fig. 15 permet de mieux juger de la largeur de ces cellules. Mais quelques-unes de ces cellules épaissies, et c'est là un fait certainement remarquable, peuvent s'agrandir et en même temps amincir leurs parois, de manière à devenir semblables à d'autres cellules du pétiole. Cela arrive en certains endroits déterminés, où le cylindre semble alors être interrompu (fig. 17). Or ce défaut de continuité s'observe précisément sous les points où apparaissent des lenticelles, et de l'élargissement plus ou moins grand des cellules épaissies *i* on peut conclure au degré de développement de la lenticelle placée au-dessus. Là où le cylindre présente une interruption complète, on trouve un peu plus haut une lenticelle adulte, et réciproquement l'absence de celle-ci est à prévoir partout où le cylindre se montre avec un caractère d'uniformité. Evidemment cette interruption locale du cylindre est en rapport avec la respiration. Dans les pétioles jeunes, le cylindre est mou et peu dense; l'air peut alors pénétrer jusqu'à l'intérieur du pétiole. A un âge plus avancé, le cylindre constitue une enveloppe très dure et probablement tout à fait impénétrable à l'air; la communication doit donc être rétablie par des interruptions locales.

Quant aux lenticelles elles-mêmes, qui se forment sous des stomates, comme le montrent les fig. 13 et 14, elles sont moins développées qu'on ne s'y serait attendu; la couche formatrice et les éléments qu'elle engendre sont petits et assez serrés, de sorte que ce n'est qu'à un très fort grossissement qu'on y aperçoit des espaces intercellulaires.

Il est inutile d'entrer ici dans des détails au sujet des lenticelles des Dicotylédones. Il me suffira de dire que l'étude d'un certain nombre de plantes de ce groupe,— choisies de préférence dans d'autres espèces que celles auxquelles se rapportent les observations de M. Trécul et de M. Stahl, — ne m'a rien appris qui ne soit conforme aux résultats obtenus par ces deux savants.

b. Signification physiologique et morphologique.

De ce qui précède, il résulte donc que les lenticelles ont une existence très générale dans le règne végétal, ce qui indique déjà qu'elles ne sont pas superflues, mais plutôt utiles pour la plante. Toutefois, c'est à l'expérience à décider si la fonction que leur a attribuée M. Stahl, en se fondant sur des caractères anatomiques, leur appartient réellement. M. Stahl lui-même s'est servi à cet effet d'un tube en U, dont l'une des branches recevait un rameau de plante, autour duquel elle était bouchée hermétiquement, tandis que dans l'autre branche on versait du mercure. En ajoutant successivement de ce métal, on pouvait facilement comprimer de plus en plus l'air contenu dans le tube. M. Stahl a reconnu ainsi, la plante étant tenue sous l'eau, que, du moment où l'air du tube se trouvait à une certaine pression, des bulles d'air se dégageaient des lenticelles, preuve qu'elles sont capables de servir à l'échange des gaz. M. Stahl a trouvé, de plus, qu'en hiver les lenticelles sont fermées par une petite couche de liége, et que, par suite de cette circonstance, on doit alors exercer une pression beaucoup plus forte pour produire le même phénomène.

Pour commencer, j'ai répété ces expériences, en mettant différentes tiges et racines, pourvues de lenticelles, en communication avec une pompe foulante, et chassant par ce moyen de l'air à travers ces parties végétales. J'ai alors vu effectivement des bulles d'air sortir des points en question, de sorte qu'il ne me reste pas de doute sur l'exactitude de l'assertion de M. Stahl. Mais un dégagement de bulles fut aussi observé lorsqu'une branche de sureau, coupée le 24 février et qui se trouvait encore tout à fait dans l'état hivernal, eut été soumise à l'expérience; de quelques lenticelles des bulles s'élevèrent, tandis que d'autres se montrèrent complètement fermées. Bien que cette expérience n'ait été faite qu'avec le sureau, il m'a paru probable que l'échange gazeux n'est pas entièrement interrompu en hiver, mais seulement beaucoup diminué. Plus loin, je reviendrai encore sur ce point.

En second lieu, j'ai essayé de mettre en évidence le rôle des

lenticelles comme organes respiratoires, en recouvrant différentes parties végétales, sur lesquelles il n'existait pas de lenticelles, d'une mince couche de vernis gommeux. Le but de cette expérience était de constater si le tissu situé sous la couche de vernis ferait éruption à travers cette couche, en donnant naissance à des lenticelles. De même, en effet, que ces organes se développent chez les plantes qui possèdent un périderme, ils doivent aussi se former chez les plantes placées dans les conditions anormales dont il s'agit ici. Les plantes soumises à l'expérience furent examinées au bout de deux mois et demi; mais ce temps était évidemment trop court, car quelques-unes des plantes ne présentaient rien de particulier; chez d'autres, telles que l'*Anthurium fissum* et surtout l'*A. lucidum*, on voyait seulement des cellules divisées par des cloisons tangentielles, et, grâce à cette division, le tissu cortical avait pris localement un certain accroissement et montrait çà et là comme des commencements de lenticelles. Naturellement, la certitude ne sera acquise à cet égard que lorsque l'expérience aura été continuée plus longtemps.

Enfin j'ai aussi tâché de constater l'absorption et l'émission de gaz à l'aide d'un appareil analogue à celui qu'on emploie pour étudier l'influence des parties vertes des plantes sur la composition de l'air atmosphérique. Si nos vues actuelles concernant la fonction des lenticelles sont exactes, une partie végétale pourvue de ces organes et exempte de chlorophylle puisera, au moyen des lenticelles, de l'oxygène dans l'atmosphère, et lui restituera, par la même voie, de l'acide carbonique. Malheureusement, quelque patience que j'aie apportée à l'exécution de ces expériences, les résultats ont été insignifiants. Selon toute apparence, cet insuccès est dû en partie aux gelées persistantes qui régnaient à l'époque où je me livrais à ces recherches.

Quoique, d'après ce qui précède, l'expérimentation n'ait pas encore donné tout ce qui est nécessaire pour mettre hors de doute la fonction respiratoire des lenticelles, de sorte qu'il est à désirer de voir reprendre ces recherches, on ne saurait nier que l'opinion nouvelle n'ait déjà acquis une assez grande probabilité. Mais,

fût-elle pleinement démontrée, cela ne constituerait pas encore une réponse à la question concernant la signification morphologique des lenticelles. C'est ce dont il n'a pas été tenu suffisamment compte; on a trop confondu, en général, le point de vue physiologique et le point de vue morphologique. Les lenticelles, disait-on, sont ou bien le produit d'une formation subéreuse partielle, ou bien des organes respiratoires. Mais il vaut mieux demander d'abord: les lenticelles sont-elles, oui ou non, des organes de respiration? puis, cette question étant supposée résolue affirmativement, poser le dilemme: sont-elles, oui ou non, le produit d'une formation subéreuse (partielle)? C'est là la partie morphologique du problème, et à cet égard je crois pouvoir montrer très simplement que les lenticelles doivent être mises sur la même ligne que le liége.

Quand on compare, sous le rapport des propriétés physiques et chimiques, les cellules du périderme et celles des lenticelles, on trouve l'analogie la plus frappante. Les unes comme les autres présentent des parois subérifiées, brunes et sèches. Si on les place dans l'eau avant la subérification, elles forment toutes deux une même masse blanche et spongieuse. La manière dont le périderme et les lenticelles prennent naissance est de part et d'autre la même; les deux tissus proviennent, dans la plupart des cas, d'une seule rangée de cellules, offrant les cloisons de division si faciles à reconnaître. Ces deux tissus ont aussi leur origine, sinon toujours dans la même couche, au moins dans la même partie, à savoir, l'écorce. Mais n'en fût-il pas ainsi, et dût-on assigner aux lenticelles un lieu de naissance tout autre qu'au périderme, ce ne serait pas une raison pour les regarder morphologiquement comme des tissus différents: témoin la production de liége qui a lieu dans l'épiderme, et celle qui se montre dans la partie libérienne des faisceaux vasculaires.

M. de Mohl, il est vrai, attachait une grande importance au lieu d'origine, mais bien à tort. Le périderme, dit-il, se forme dans la couche externe de l'écorce, les lenticelles dans l'interne. D'abord, l'écorce n'est pas toujours divisée en deux couches, et lorsque ce partage existe, on ne le remarque jamais sous les

stomates; en d'autres termes, là où un collenchyme incolore est la couche externe, et un parenchyme vert la couche interne de l'écorce, on voit, au-dessous d'un stomate (dans une cavité respiratoire), la couche inférieure percer à travers la couche supérieure, ou, pour parler plus exactement, on voit quelques cellules de collenchyme se transformer, sous l'influence de l'air et de la lumière librement admis, en cellules parenchymateuses vertes.

La grande analogie qui existe entre les lenticelles et le périderme est prouvée par les cas nombreux où les premières tirent du phellogène, en tout ou en partie, d'abord leur origine et ensuite leur nourriture. Cette analogie ressort aussi, clairement, de l'existence du phelloderme, tant à la base des lenticelles que sous le périderme.

Encore un dernier point de ressemblance. Les cellules du périderme se présentent, comme l'on sait, sous deux formes différentes; on voit, en effet, des couches de cellules à parois épaisses alterner avec des couches de cellules à parois minces. Pour les lenticelles il en est de même. M. Rauwenhoff (*Arch. néerl.*, t. V. 1870, p. 144) pense que la dissemblance des couches successives est due à l'inégalité des pressions auxquelles ces couches ont été soumises durant leur formation, et cette opinion acquiert un nouveau degré de probabilité après les communications de M. H. de Vries (*Flora*, 1872, p. 241), qui a donné une explication satisfaisante de la différence caractéristique entre le bois du printemps et celui de l'automne. Rien n'empêche d'admettre, pour les lenticelles aussi, que c'est uniquement par un effet de la pression plus ou moins grande qu'elles produisent tantôt des couches de cellules à parois épaisses, tantôt des couches à parois minces. Chez les Monocotylédones que j'ai examinées, et qui étaient toutes cultivées en serre chaude, l'alternance était très régulière, mais, par contre, sans aucune relation avec les saisons. Dans les arbres et les arbrisseaux indigènes, il en est autrement; on y voit les lenticelles composées pendant la plus grande partie de l'été d'éléments à parois minces et à union lâche, tandis qu'à l'approche de l'hiver elles produisent des cellules étroitement juxtaposées et à parois épaisses. Toutefois, certaines lenticelles peuvent ici rester ouvertes, par exemple, celles

qui commencent seulement à se développer et où par conséquent la pression, sous laquelle se trouvent les nouveaux éléments, est encore très faible. Par là s'explique le fait que, dans les expériences ci-dessus rapportées, on voit s'échapper de l'air par quelques lenticelles.

On pourrait croire que nous sommes ramenés ainsi à l'opinion de M. de Mohl, suivant laquelle les lenticelles seraient de simples formations partielles de liége. Tel n'est pourtant pas le cas. Ce qui précède avait seulement pour objet de montrer la similitude morphologique des lenticelles et du périderme; mais il y a aussi entre ces deux tissus une différence, qui est liée à leur signification physiologique. Cette différence consiste dans la forme des cellules à parois minces. Chez les lenticelles, ces cellules sont arrondies et laissent par conséquent des interstices; dans le périderme, elles sont polyédriques et se touchent en conséquence de tous les côtés. Si ces dernières sont par suite propres à protéger une plante ou une partie de plante contre les influences extérieures, les premières sont aptes à favoriser l'échange des gaz entre la plante et l'atmosphère.

Tous les tissus subéreux sont identiques quant au fond, mais, suivant les besoins de la plante, ils prennent des aspects divers. Tantôt ils se présentent sous la forme d'une enveloppe péridermique, tantôt ils recouvrent des plaies d'une couche continue, d'autres fois enfin ils forment, à l'aide de cellules arrondies, des systèmes de canaux qui rendent possible l'accès de l'air. Ces derniers, on les appelle des lenticelles.

Explication des figures.

(Planche VIII).

Dans toutes les figures, la signification des lettres qui les accompagnent est la même, savoir:

a. Eléments arrondis de la lenticelle.
a'. Eléments polyédriques de la lenticelle.
b. Couche formatrice de la lenticelle.
c. Eléments du périderme.
d. Phellogène.
e. Epiderme.
f. Cuticule.
g. Deux rangées de cellules épaissies.
i. Cylindre de fibres épaissies.
p. Cellules subéreuses.
w. Poils radicaux.

Fig. 1. Coupe transversale d'une jeune lenticelle du *Tornelia fragrans* Gutier. $\frac{110}{1}$.

" 2. Quelques cellules d'une coupe tangentielle d'une lenticelle du *T. fragrans*. $\frac{240}{1}$.

" 3. " " du périderme du *T. fragrans*. $\frac{240}{1}$.

" 4. " " du tissu subéreux formé à l'endroit où la racine du *T. fragrans* a été blessée. $\frac{240}{1}$.

" 5. Coupe transversale d'une lenticelle plus âgée de la même plante. $\frac{30}{1}$.

" 6. " " d'une jeune lenticelle du *T. fragrans*, qui n'a pas encore percé le périderme. $\frac{110}{1}$.

" 7. " " d'une couche formatrice toute récente dans la racine aérienne du *Philodendron cuspidatum* C. Kch. $\frac{490}{1}$.

" 8. " " d'une couche formatrice à un état plus avancé. $\frac{110}{1}$.

" 9. " " de la lenticelle adulte de la même plante. $\frac{60}{1}$.

" 10. Espace lenticulaire dans la racine aérienne du *Ph. bipennifolium* S., en coupe transversale. $\frac{110}{1}$.

" 11. Coupe transversale d'une tache brune (lenticelle) sur la tige d'un *Angiopteris*. $\frac{60}{1}$.

" 12. " " d'une lenticelle naissante de la même plante. $\frac{60}{1}$.

" 13. " " d'un stomate et de la cavité respiratoire modifiée, dans le pétiole de la même plante. $\frac{490}{1}$.

" 14. " " d'une cavité respiratoire à modification plus avancée; même plante. $\frac{490}{1}$.

" 15. " " d'une lenticelle parfaite de l'*Angiopteris*; le cylindre est interrompu sous la lenticelle. $\frac{120}{1}$.

" 16. " " du pétiole de l'*Angiopteris*. $\frac{5}{1}$.

" 17. Idem; le cylindre (*i*) est interrompu en deux points, au-dessus desquels se trouve une lenticelle (*l*). $\frac{5}{1}$.

L'AQUARIUM

DE

L'UNIVERSITÉ DE GRONINGUE,

PAR

H. J. VAN ANKUM.

Dans une occasion antérieure [1]), j'ai fait ressortir la haute importance qu'un aquarium bien disposé, plus ou moins grand, présente aujourd'hui pour l'étude scientifique de la zoologie, l'observation des mœurs et des habitudes des animaux pouvant seule conduire à connaître et à expliquer les conditions souvent mystérieuses de la concurrence vitale, et l'embryologie devant en outre être considérée comme la base principale de la classification naturelle.

Les observations concernant la manière de vivre, les instincts et l'embryologie des animaux qui ont l'eau pour séjour, soit qu'on les trouve dans les mares, les fossés, les ruisseaux, les rivières, soit qu'ils habitent la mer, peuvent sans doute, en partie, se faire aisément dans les stations naturelles des animaux; mais, le plus souvent, cela n'est pas possible. Pour nombre d'observations et de recherches, les animaux ou leurs larves, à différentes phases de développement, doivent être conservés pendant plus ou moins longtemps dans des vases de verre où on puisse les examiner facilement de tous les côtés. On arrive alors sans peine à saisir une foule de

---

[1]) *Het tegenwoordig standpunt der dierkunde*, *redevoering*, p. 36 et suiv.

choses qui, sans cela, auraient aisément échappé à l'observateur même le plus attentif. La possession d'un aquarium établi dans de bonnes conditions, où les animaux puissent vivre pendant un temps assez long et leur progéniture se développer, — au moins en partie, — est donc, pour un grand nombre d'investigations, de nécessité presque absolue.

Si cette proposition est vraie d'une manière générale, elle s'applique en première ligne aux universités considérées comme centres de travail scientifique. Mais, sous un autre rapport encore, les aquariums ont une très grande utilité pour les universités, puisque c'est seulement à l'aide d'animaux vivants qu'on peut donner aux auditeurs des cours une idée exacte de la structure générale de plusieurs formes qui, conservées dans l'alcool, ne sont plus que l'ombre de ce qu'elles étaient pendant leur vie. Il n'est sans doute pas nécessaire de citer beaucoup d'exemples à l'appui de ce que je viens de dire. Je rappelle seulement les brillantes Actinies, avec toute la variété de leurs genres et de leurs espèces, qui, dans l'esprit de vin, ne paraissent guère autre chose que de petites masses de chair; les Méduses et les Cydippes, qu'il est tout à fait impossible de conserver d'une manière tant soit peu satisfaisante; une foule de polypiers, tels que les Campanulaires, les Tubulaires, etc., qu'on peut facilement, avec les soins convenables, tenir en vie pendant bien des jours et voir se reproduire en captivité; enfin, pour nommer aussi d'autres groupes d'animaux, les Balanides, les Doris, les Eolis. Il serait facile de multiplier ces exemples, comme chacun le sait.

La conviction qu'un bon aquarium est un des secours matériels les plus indispensables pour l'étude de la zoologie aux universités, m'avait inspiré, il y a quelque temps déjà, l'idée de faire construire un appareil de ce genre comme annexe au musée de l'université de Groningue.

Après avoir conçu et rejeté un grand nombre de plans, j'ai fini par adopter celui d'après lequel l'aquarium est maintenant établi. L'appareil, prêt au mois de juillet de cette année, a reçu au mois d'août suivant sa première population d'animaux marins.

Je me propose de faire connaître ici la disposition de l'aquarium, d'indiquer quelques-uns des soins que son emploi réclame, et de donner quelques renseignements au sujet des animaux que j'y ai conservés jusqu'aujourd'hui.

Il va sans dire que l'aquarium est une construction *relativement* simple, qui n'approche pas, même de loin, des grands établissements de Hambourg, de Bruxelles ou de Berlin. D'un côté, des proportions aussi grandioses sont entièrement superflues [1]), et, de l'autre, on ne pourrait y atteindre qu'à l'aide de mesures et de dépenses extraordinaires. On doit marcher avec les moyens dont on dispose, c'est-à-dire, dans le cas actuel, avec le subside alloué annuellement au Musée pour l'achat d'animaux et d'instruments.

Je ne veux pas commencer ma description et mes communications sans remercier M. H. Deutgen, notre habile mécanicien, du précieux concours qu'il m'a apporté dans l'exécution de l'appareil et qu'il me prête encore journellement.

L'aquarium est placé pour le moment dans une des caves du bâtiment universitaire, laquelle cave fait partie des ateliers du Musée d'histoire naturelle. J'espère être bientôt à même de transporter tout l'aquarium, sauf le gazomètre dont il sera parlé plus bas, dans une salle située au-dessus, où le jour est beaucoup meilleur, et où il fait, tout comme dans la cave, très frais en été.

Le principe sur lequel repose la construction de l'aquarium est l'apport continu d'une quantité surabondante d'air à l'eau dans laquelle se trouvent les animaux, qu'ils soient marins ou d'eau douce. Par ce moyen, il y aura toujours assez d'oxygène pour la respiration des animaux, et, en outre, les excréments,

---

[1]) l. c., p. 38 et 39.

les débris de peau dont ils se dépouillent, etc., toutes matières qui corrompraient l'eau si elles se décomposaient lentement, seront soumises à une oxydation rapide. Mais ce n'est pas seulement sous ce double rapport chimique que l'introduction incessante de l'air offre de l'importance, elle en a aussi au point de vue purement mécanique. Elle entretient, en effet, une agitation permanente dans l'eau, condition qui doit être regardée, — il est facile de le comprendre, — comme ayant aussi une grande valeur pour la vie des animaux.

Pour réaliser l'apport régulier de l'air, on peut recourir à différentes combinaisons. En petit, il y aurait indubitablement beaucoup d'avantages à se servir du déplacement d'un certain volume d'eau, qui, en passant d'un réservoir supérieur à un autre situé plus bas, à travers un tube de gutta-percha percé d'une petite ouverture, entraînerait de l'air en abondance. L'air du réservoir inférieur, et en outre une grande partie de celui dont l'eau s'est chargée en traversant le tube, peut alors être conduit vers des auges plus ou moins grandes, remplies d'eau. Une semblable disposition, où les réservoirs peuvent être représentés par de grandes bouteilles, convient très bien pour un appareil portatif, toujours prêt à servir quand on se rend à la mer en été.

En grand, toutefois, il est de beaucoup préférable d'employer un autre appareil bien connu, à savoir, le gazomètre ordinaire. C'est ce qui a eu lieu pour l'aquarium que j'ai fait construire. Quoique la chose soit à peine nécessaire, je donnerai ici la figure, en partie schématique (Pl. IX, fig. 1), et une courte description de la disposition adoptée.

A est un cylindre en zinc. Ce cylindre est pourvu vers le haut de trois tringles en fer (*a*), qui le fixent au plafond. B est un autre cylindre, également en zinc, mais, comme le montre la figure, plus petit que le cylindre A et fermé par en haut. Ce cylindre B porte à sa partie supérieure trois galets (*b*), pouvant rouler sur les tringles qui relient le cylindre A au plafond. Par en bas, le cylindre B est pourvu d'un lourd anneau de fer, servant à lui donner le poids nécessaire.

Dans le cylindre A, — et, suivant sa position, aussi dans le cylindre B, — il y a une certaine quantité d'eau. Nous voyons encore sur la figure trois tubes fixés au cylindre A. Par le tube α l'air peut être chassé, à l'aide d'une pompe foulante, dans le tube β. Ce tube β se prolonge très loin dans l'intérieur des cylindres. Il est évident que par ce tube l'air peut être introduit dans le gazomètre, et que, au fur et à mesure de son introduction, le cylindre B est soulevé. Grâce au poids propre du cylindre B, il y a une différence de pression entre l'air contenu dans le cylindre et l'air extérieur, comme l'exprime la différence de niveau de l'eau au dedans et au dehors du cylindre B. Cette différence de niveau est indiquée par le manomètre *m*. L'air de la cave laissant peut-être à désirer sous quelques rapports, j'ai eu soin de puiser l'air au dehors; à cet effet, on a percé une ouverture dans le mur de la cave, et dans cette ouverture a été placé un tube communiquant par son extrémité interne avec le tube aspirateur de la pompe foulante. Lorsqu'une quantité suffisante d'air a été introduite dans le gazomètre, on ferme le robinet *k*. Outre les tubes α et β, nous voyons encore le tube *v*, qui est, on le devine aisément, le tube abducteur de l'air. Ce tube *v* se continue avec un tube de gutta-percha, qui suit d'abord le plafond, descend ensuite et va se terminer à l'appareil indiqué par A dans la figure 2. Cet appareil se compose d'un petit cylindre en cuivre, creux à l'intérieur, et portant à sa circonférence huit petits tubes en cuivre, ouverts aux deux bouts. A l'un de ces tubes est relié le tube de gutta-percha *v*, prolongement du tube *v* de la figure 1.

L'air du gazomètre arrive donc dans l'intérieur de l'appareil A, d'où il peut s'écouler au dehors par les sept autres becs. Le nombre des becs de A peut naturellement être plus ou moins grand; à celui de ces tubes de cuivre auquel est attaché le tube de gutta percha, on pourrait aussi, si on le jugeait nécessaire, donner un diamètre plus grand que celui des autres becs.

Dans la figure 2, on voit partir d'un des becs en cuivre de l'appareil A un tube de gutta-percha *a*, qui par son autre extrémité s'adapte

au tube en cuivre *b* du grand appareil de la figure. A ce grand appareil, dont mon aquarium possède aujourd'hui quatre spécimens, on distingue en premier lieu un pied en bois V. Dans ce pied est fixé le tube *b*, dont il vient d'être question. Ce tube *b* se continue avec le tube en cuivre vertical *c*, qui montre à sa partie supérieure aux deux côtés une petite branche en cuivre *d*, pourvue d'un robinet *k*. A chacune de ces deux branches est adapté un tube de gutta-percha *e*, qui se termine par un tube de verre d'une forme spéciale *f*, lequel plonge en partie dans l'eau de l'auge en verre B.

On comprend, sans nouvel éclaircissement, que l'air se rendant par le gazomètre dans l'appareil distributeur A peut parvenir, à travers tout le système de tubes que j'ai décrit, dans l'eau des baquets de verre B.

Le tube de verre *f*, par lequel l'air arrive dans l'eau, se voit encore représenté séparément, en grandeur naturelle, dans la figure 3. Nous avons eu beaucoup de peine à trouver une disposition convenable pour ce tube. Il ne suffit pas, en effet, que de l'air arrive dans l'eau et la traverse; une seconde condition est nécessaire, à savoir, que l'air soit très finement divisé, de manière à monter vers la surface de l'eau en une multitude de bulles extrêmement petites. Plus l'air est divisé et plus il s'écoule avec lenteur à travers l'eau, mieux celle-ci se conservera pure.

Après des essais multipliés, avec toutes sortes de dispositions, nous nous sommes arrêtés à la forme de tube représentée figure 3, qui me paraît remplir parfaitement le but. Avec ce tube, l'air traverse l'eau dans un état de grande division, et, nonobstant, il s'établit encore dans l'eau un courant de force suffisante.

Le tube est recourbé à sa partie inférieure, et son extrémité effilée se termine en une étroite ouverture, dirigée vers le bas et touchant presque la paroi de la courbure, de sorte que l'air, en s'échappant du tube, lèche encore une petite portion de cette paroi. Si cette portion est restée ronde et lisse, les bulles d'air sont encore trop grandes, montent trop rapidement et crèvent à la surface de l'eau sans avoir produit beaucoup d'effet utile. La

portion de la paroi contre laquelle l'ouverture est presque appliquée doit être usée en une surface plane et mate. C'est alors seulement que ces tubes répondent aux conditions requises. Il va sans dire que l'écoulement de l'air doit être réglé ultérieurement au moyen des robinets *k* (fig. 2), que j'ai mentionnés ci-dessus.

Je crois devoir avertir que souvent on se voit désappointé lorsque, après avoir préparé les tubes, on se met à les essayer. Tout ce qu'il y a alors à faire, c'est de tâcher de corriger le défaut caché, en modifiant légèrement la courbure, effilant davantage ou usant un peu autrement la petite portion de paroi. Avec quelque patience, et si l'on a acquis une certaine habitude, on arrivera en général assez rapidement à un bon résultat.

Il est très utile de pouvoir à volonté placer le tube à toutes les hauteurs et soit vers le centre soit vers le bord des réservoirs qui contiennent l'eau et les animaux. A cela servent les bras en bois marqués *h* sur la fig. 2, et dont en outre une représentation plus détaillée, à demi-grandeur naturelle, est donnée par la fig. 4.

Dans l'ouverture *a* s'introduit le tube de verre, qui est ensuite fixé au moyen de la vis *b*. En desserrant la vis *c*, on a la faculté de faire glisser la tige A en avant ou en arrière, et de porter ainsi le tube de verre au milieu ou près des bords du réservoir. De même, après avoir relâché la vis *d*, on peut élever ou abaisser le système tout entier, et par conséquent aussi le tube de verre. Je fais encore observer que lorsque la vis *d* a été entièrement retirée de l'écrou, on est en état, en enlevant la partie *e*, de séparer ce système du grand appareil de la figure 2.

Dans la figure 5 on voit représentée, au $\frac{1}{5}$ de la grandeur naturelle, une auge rectangulaire, telle que j'en ai fait construire une couple. La disposition de cette auge ne demande une nouvelle explication qu'en ce qui concerne les plaques de verre mates *a'*. Une plaque de verre analogue, mais de forme ronde, comme le vase, se voit aussi dans un des réservoirs en verre de la figure 2, et elle y remplit la même fonction. Plus l'air qui s'écoule des tubes de verre reste longtemps en contact avec l'eau, mieux cela vaut. C'est cette considération qui a conduit à placer des plaques

de verre dans l'eau. La plaque ronde du réservoir de la figure 2 est pourvue au centre d'une grande ouverture, à travers laquelle peut passer le tube *f*; au bord de cette plaque il y a trois trous plus petits, où passent des baguettes de verre, qui, étant accrochées par leur extrémité supérieure recourbée aux bords du réservoir (ou à des baguettes de bois placées sur les auges)et étant renflées en bouton à leur autre extrémité, maintiennent la plaque à une certaine hauteur dans l'eau. Les plaques de l'auge de la figure 5 n'ont pas d'ouverture centrale, mais elles sont d'ailleurs suspendues dans l'eau de la même manière que la plaque ronde. Dans les réservoirs où ces plaques se trouvent, les tubes de verre sont maintenant toujours placés de telle façon que l'air coule lentement tout le long de la surface inférieure des plaques, ou du moins le long d'une partie de cette surface, aussitôt que les plaques reçoivent une légère inclinaison. La position des plaques et le cheminement de l'air sont surtout clairement indiqués dans la figure 5. On voit comment, à la face inférieure de ces plaques, les petites bulles d'air se réunissent en bulles plus grosses, qui, s'échappant de temps en temps de dessous les plaques et montant à la surface, peuvent produire dans l'eau un courant très prononcé.

Les plaques ne sont donc pas seulement utiles en ce qu'elles prolongent beaucoup le contact de l'air avec l'eau, mais aussi par le mouvement qu'elles entretiennent indirectement dans celle-ci.

Depuis que j'élève des animaux dans l'aquarium, je me suis de plus en plus convaincu qu'une agitation constante, un courant suffisamment fort, est de la plus haute importance. Bien que nous obtenions déjà ce résultat par l'air qui s'écoule des tubes, et plus encore avec le secours des plaques, j'ai pourtant cru devoir recourir encore à un autre moyen, capable de produire un courant plus énergique. La figure 6 représente l'appareil employé à cet effet. En *f* on voit le tube de verre qui amène l'air dans l'eau. Au-dessus de l'orifice d'écoulement est suspendue une petite cloche A, qui peut librement osciller autour de l'anneau de verre B. Cet anneau est suspendu à son tour à une baguette de bois posée sur le réservoir. La figure indique comment l'air en s'écoulant par le tube

de verre s'accumule successivement dans la cloche, jusqu'à ce que, à un moment donné, la cloche, tournant autour de l'anneau de verre, se renverse et laisse échapper l'air, dont l'ascension brusque occasionne alors dans l'eau un mouvement très considérable. La cloche retombe dans sa position première, se remplit peu à peu, et, un instant après, se renverse de nouveau. A l'aide de cette disposition, l'eau reçoit un mouvement qui, sans qu'on ait besoin de toucher à rien, peut y être entretenu pendant des journées entières.

Il va sans dire que notre appareil peut servir soit comme aquarium d'eau douce, soit comme aquarium marin. Une particularité qu'il n'est peut-être pas inutile de signaler, c'est que l'air, en s'écoulant par le même tube de verre *f*, est divisé beaucoup plus finement dans l'eau de mer que dans l'eau douce. C'est là, évidemment, une suite de la plus grande densité de l'eau de mer. Un tube de verre, impropre à être employé dans l'eau douce, pourra donc très bien convenir pour l'eau de mer, et réciproquement. Lorsque quelques-unes des auges servent comme réservoirs d'eau de mer, il est indispensable de donner une attention soutenue à la densité de l'eau. Par l'évaporation, la densité de l'eau de mer augmente naturellement de plus en plus, jusqu'à ce qu'enfin la proportion de sel devienne trop forte. Il faut alors, pour conserver la vie des animaux, prendre de nouvelle eau de mer, ou bien ajouter la quantité nécessaire d'eau distillée. Grâce aux plaques de verre dont je recouvre les réservoirs, et qui ont en outre l'avantage de retenir la poussière, grâce aussi à la basse température et à l'atmosphère humide de la cave, l'évaporation, dans mon aquarium, est extrêmement et presque incroyablement faible, circonstance dont je m'assure de temps en temps au moyen d'aréomètres très sensibles.

Il ne me paraît pas improbable, dans le cas où l'on voudrait faire construire un gazomètre pour l'aquarium, que l'idée puisse se présenter de placer le robinet *k* de la figure 1 non sur le tube α, mais au point de jonction des trois tubes (α, β et v), et de façon à empêcher l'issue de l'air par le

tube v lorsque les tubes α et β sont en communication l'un avec l'autre, en d'autres termes, lorsqu'on fait agir la pompe foulante pour remplir le gazomètre. Je dois fortement prémunir contre cette idée, de même que contre toute fermeture des robinets k dans l'appareil des fig. 2 et 5, aussi longtemps que les tubes de verre sont plongés dans l'eau. Je reconnais volontiers que les animaux peuvent bien se passer d'air pendant quelques instants, une ou deux fois par jour, lors du remplissage du gazomètre, ou de temps en temps, quand le tube, pour une raison quelconque, doit être momentanément retiré de l'eau. A ce point de vue, il n'y a absolument aucun inconvénient à interrompre le courant d'air. Mais il y en a un autre, de nature très sérieuse, à savoir que, si l'afflux de l'air cesse brusquement, de l'eau, entraînant ou non de fines poussières, des parcelles de mucus, d'épiderme, de fèces, etc., peut facilement pénétrer dans les tubes, les boucher et peut-être même les rendre impropres à tout emploi ultérieur.

Avant de passer à ce que j'ai à dire concernant les animaux qui jusqu'ici ont vécu dans l'aquarium, j'attire encore l'attention sur un robinet et une vis dont le gazomètre est pourvu, et qui, dans la fig. 1, sont respectivement indiqués par k' et par s. Quant au robinet, il sert à pouvoir intercepter la communication de l'intérieur du gazomètre avec le manomètre, afin que, si le tube de verre de ce manomètre est cassé par accident, une grande partie de l'eau ne puisse s'échapper du gazomètre.

En cas d'abaissement subit de la température atmosphérique, il peut arriver que l'air contenu dans le gazomètre possède une température beaucoup plus élevée que l'air extérieur. L'air intérieur, en sortant par le tube β, y éprouvera alors un refroidissement rapide et considérable, d'où condensation de la vapeur d'eau qu'il entraîne. Il pourrait se faire ainsi que de l'eau se rassemblât en grande quantité dans la partie horizontale du tube β, ce qui empêcherait l'écoulement de l'air, ou du moins son écoulement régulier. La vis s est destinée à pourvoir à cette éventualité, en permettant de débarrasser facilement le tube β de l'eau qui l'obstrue.

Le but essentiel que provisoirement je me suis proposé, en tenant des animaux en captivité dans l'aquarium, a été d'éprouver la valeur de l'appareil. Si peu de temps que ces essais aient duré, je crois que les faits dont je vais donner communication suffiront pour faire regarder comme entièrement satisfaisantes les dispositions auxquelles je me suis arrêté.

La circonstance que jusqu'ici j'ai opéré principalement sur des animaux marins, ne doit pas être attribuée à ce que j'aurais l'intention d'exclure plus ou moins les animaux d'eau douce. Il est, en général, pour plus d'une raison, beaucoup plus difficile de conserver et d'élever des animaux marins que des animaux d'eau douce. Je jugeai donc que si je réussissais à tenir les habitants de la mer, je pouvais admettre, à priori, que l'aquarium convenait aussi aux espèces d'eau douce.

Parmi les animaux marins, je mentionne en premier lieu les Actinies, qui, de tous, sont probablement ceux qu'on rencontre le plus fréquemment dans les divers aquariums. L'*Actinia mesembryanthemum* Ellis (*Actinia equina* L.), l'espèce la plus commune sur nos côtes, est aussi la plus abondante dans mon aquarium. De cette espèce, représentée par de nombreuses variétés (voir les figures de Gosse [1])), j'ai maintenant nourri une centaine d'individus, sans qu'un seul soit mort. Leur nombre s'est au contraire considérablement augmenté, attendu que beaucoup d'entre eux, surtout au mois de septembre, ont produit plusieurs jeunes, de sorte qu'aujourd'hui les vases de verre en fourmillent. Tous ces jeunes ne vinrent au monde qu'après avoir pris au sein de leur mère les traits de la forme adulte, après qu'il s'était déjà formé dans leur corps quelques plis mésentériaux et qu'il s'était développé quelques tentacules. Ce mode de reproduction est indiqué par M. Gosse [2]) comme le plus ordinaire. Il ajoute d'ailleurs: „mais, quelquefois, elle (*Actinia mesembryanthemum*) donne naissance à des embryons informes, ciliés, sur lesquels des tentacules apparaissent dans

---

[1]) *Actinologia britannica*, pl. VI, fig. 1—6.

[2]) *l. c.*, p. 182.

l'espace d'environ dix jours." Je n'ai pas encore observé chez cette espèce ce second mode de reproduction.

Environ trente-cinq individus de l'*Actinia mesembryanthemum* ont été conservés en vie, durant plus d'un mois et demi, dans un des vases de verre représentés, fig. 2, au $\frac{1}{5}$ de la grandeur naturelle, ce vase étant rempli d'eau seulement jusqu'au tiers, et l'air y circulant d'une manière régulière. Pendant tout ce temps, l'eau n'a pas été changée et est toujours restée parfaitement *limpide*. Lorsque les animaux furent enfin transportés dans d'autres baquets, ils étaient tous en aussi bon état qu'à l'origine et ils avaient produit entretemps plusieurs jeunes.

Une autre espèce d'Actinies, que j'ai conservée, est le *Thealia crassicornis* Gosse (*Actinia crassicornis* Müll. et *Actinia coriacea* Cuv.). Un de ces animaux a émis une quantité prodigieuse d'embryons, garnis partout de cils vibratiles. Malgré les plus grands soins, tous ces embryons ont promptement péri, de sorte que, deux jours après, il ne restait plus qu'une masse gélatineuse, flottant à la surface de l'eau. Dès le premier jour, la plupart avaient déjà perdu la forme arrondie primitive, les contours extérieurs étaient très vagues, l'embryon réduit en une masse irrégulière. Ce résultat malheureux n'est du reste pas un fait extraordinaire chez les Actinies vivant dans les aquariums, comme nous l'apprend une communication de M. Gosse [1]), relative aux embryons du *Sagartia troglodytes* Gosse.

Outre les espèces déjà nommées, j'en possède encore deux autres, l'élégant *Actinoloba dianthus* Blainv. et l'*Actinia alba* Cocks.

Je citerai ensuite, comme habitant de l'aquarium, le *Balanus balanoïdes* L., la forme de Balanides si commune sur les pierres et les pilotis des jetées de nos côtes. Plusieurs fois j'ai reçu des morceaux de bois qui avaient été détachés de ces pilotis et qui étaient entièrement couverts de Balanides. Quelques-uns des membres de ces colonies moururent dans l'aquarium, mais beaucoup d'autres y vécurent des semaines entières. En ce moment, j'ai un morceau de bois sur lequel presque tous les Balanides

---

[1]) *l. c.*, p. 98.

fixés sont encore en vie, bien qu'ils aient déjà passé huit semaines dans l'aquarium. J'ai conservé aussi, il est à peine besoin de le dire, beaucoup de Balanides qui étaient attachés sur d'autres animaux, par exemple, sur des Patelles.

Avec la Patelle (*Patella vulgata* L.) elle-même, dont j'ai également tenu un grand nombre d'individus, j'ai été beaucoup moins heureux. Presque chaque matin, en visitant l'aquarium, on en trouvait quelques-uns de morts. Il y a environ quatre semaines, j'ai placé un petit rocher de pierre ponce dans une des auges où se trouvent les Patelles. Maitenant que les animaux ont l'occasion de s'attacher à ce rocher et, — ce qu'il ne font pourtant pas souvent, — de sortir de temps en temps de l'eau, je n'ai presque plus perdu de Patelles depuis beaucoup de jours. En société avec les Patelles vivent, depuis bien des semaines déjà, un grand nombre de *Littorina littorea* L. et un petit *Buccinum undatum* L.

Outre les animaux que je viens de citer, j'ai conservé avec le plus grand succès des Némertines, des Néréides et des Chitons, dont beaucoup d'individus ont déjà vécu deux mois dans l'aquarium, quoique l'eau y ait été renouvelée tout au plus une couple de fois. Des résultats non moins favorables ont été obtenus avec les Pholades (*Pholas candida* L.), vivant soit dans l'argile, soit à nu. Depuis deux mois je conserve dans un des baquets de la fig. 2, rempli seulement à demi d'une eau *qui pendant tout ce temps n'a jamais été renouvelée et reste toujours claire comme du cristal*, une quarantaine de ces animaux.

Parmi les crustacés, outre les Balanides, j'ai tenu pendant longtemps la crevette (*Crangon vulgaris* Fabr.). Outre trois Pycnogonides (*Pycnogonum littorale* Müll.), qui ont fait partie des premiers habitants de l'aquarium et qui vivent toujours, je dois encore citer dans ce groupe les crabes, dont une espèce, le *Carcinus moenas* L., au nombre de 30 à 40 individus, habite l'aquarium depuis beaucoup de semaines déjà, dans l'état de santé le plus florissant.

Les animaux d'eau douce n'ont jusqu'ici été représentés dans l'aquarium que par quelques-uns de nos poissons et mollusques fluvia-

tiles ordinaires, et presque aucun de ces animaux n'y est mort. Il me paraît inutile d'entrer à ce sujet dans beaucoup de détails.

Je mentionnerai seulement que je conserve depuis plus de quinze jours, sans qu'un seul soit mort, une dizaine d'individus de l'*Anodonta cygnea* L., trouvés dans un étang. Je fixe l'attention sur ce fait, parce que la conservation de ces animaux paraît offrir certaines difficultés. Sur le fond du réservoir dans lequel sont placés ces mollusques, j'ai étendu une bonne couche de sable. Il est très curieux de voir comment ce sable est traversé en tous sens de sillons profonds, que les animaux y creusent incessamment en se déplaçant.

Je reconnais volontiers que le nombre des formes animales sur lesquelles mes essais ont porté n'est pas encore très grand. Malgré cela, je pense que les résultats obtenus convaincront tout le monde que notre aquarium répond à toutes les exigences; d'après l'expérience acquise, il n'y a pas à douter que beaucoup d'autres animaux, par exemple des Astéries, des Doris, des Eolis, des Cydippes, des Polypiers, que j'espère compter bientôt parmi les habitants de l'aquarium, pourront y vivre et s'y multiplier [1]).

GRONINGUE, 10 Novembre 1874.

---

[1]) L'article qu'on vient de lire ayant été publié d'abord en hollandais, dans le *Tijdschrift der Nederlandsche Dierkundige Vereeniging*, et une année entière s'étant écoulée depuis qu'il a été écrit, je crois qu'il ne sera pas sans intérêt de donner encore quelques renseignements au sujet des habitants de l'aquarium, installé maintenant dans la salle mentionnée p. 403, durant ce laps de temps.

Lorsque, le 2 mars de cette année, je partis pour Naples, un grand nombre des animaux mentionnés ci-dessus étaient encore en vie, et non-seulement des formes qu'il est relativement facile de conserver, mais aussi plusieurs autres, par exemple, des Patelles.

Aujourd'hui (novembre), je puis ajouter quelques nouvelles espèces à la liste de celles qui peuplent nos réservoirs.

Les Moules d'eau douce ont produit des jeunes à différentes reprises. Le *Dytiscus marginalis*, l'*Hydrophilus piceus*, le *Triton taeniatus* et plusieurs autres animaux d'eau douce vivent dans l'aquarium depuis un grand nombre de semaines.

Parmi les animaux marins je mentionnerai le *Rhizostoma Cuvieri*, qui a vécu pendant quatre semaines, et surtout l'*Asterias rubens*, dont une couple d'individus

Explication des planches.

(Pl. IX et X).

Fig. 1. ($\frac{1}{20}$ de la grandeur naturelle).

Gazomètre. En partie schématique.

A. Cylindre extérieur; *a.* tringles de fer, qui fixent le cylindre A au plafond; B. cylindre intérieur; *b.* galets fixés au cylindre B; R anneau en fer, dont est munie la partie inférieure du cylindre intérieur; α. tube qui conduit l'air, comprimé par la pompe foulante, dans le tube β; β. tube par lequel l'air entre dans le gazomètre lorsque le robinet *k* est ouvert et que la pompe agit, et par lequel il en sort lorsque le robinet *k* est fermé; *v.* tube qui conduit l'air aux réservoirs; *k.* robinet; *m.* manomètre; *k'.* robinet; *s.* vis.

Fig. 2. ($\frac{1}{5}$ de la grandeur naturelle).

v. prolongement du tube *v* de la figure précédente; A. petit cylindre en cuivre, auquel sont fixés huits petits becs; *a.* tube qui emmène l'air sortant de A; *b.* tube de cuivre, qui se continue à l'intérieur et se raccorde au tube *c*; *v.* pied en bois; *c.* tube de cuivre, qui en *d* se divise en deux branches latérales; *k.* robinet; *e.* tube de gutta-percha; *f.* tube de verre, par lequel l'air, après avoir parcouru tout le système de tubes, pénètre dans l'eau; B. vase en verre contenant de l'eau et destiné à recevoir les animanx; *h.* appareil en bois, servant à déplacer le tube *f*, G. plaque de verre, percée d'une grande ouverture au centre et de trois petites au bord; par ces dernières passent les baguettes de verre recourbées *g*, qui sont accrochées au bord du vase en verre.

Fig. 3. (Grandeur naturelle).

Le tube de verre *f* de la figure précédente, en grandeur naturelle (Voir surtout, au sujet de ce tube, la description.)

---

se maintiennent en parfaite santé, depuis 12 semaines déjà, sans que l'eau du réservoir ait été renouvelée.

Enfin le *Hyas araneus*, le *Cancer pagurus* et de grands exemplaires de *Buccinum undatum* sont maintenant aussi, avec tous les animaux cités dans le précédent article, au nombre des habitants de l'aquarium.

Fig. 4. ($\frac{1}{2}$ de la grandeur naturelle).

Appareil en bois (*h*) de la figure 2. A. tige à laquelle on fixe en *a* le tube de verre *f* ou le tube de gutta-percha *e* de la figure 2; *e.* petite pièce en bois, qui se laisse dévisser de l'appareil, pour détacher celui-ci du tube *c* de la figure 2, *f.* ouverture qui embrasse le tube *c* de la figure 2; *b.*, *c.*, *d.* vis.

Fig. 5. ($\frac{1}{5}$ de la grandeur naturelle).

a. tube adducteur de l'air; *k.* robinet; *e.* tube de gutta-percha; *f.* tube de verre, semblable à celui de la figure 2; *d.* baguettes de bois, reposant sur les bords de l'auge et tenant accrochées les baguettes de verre *b*, qui se terminent en bouton et portent ainsi les plaques de verre *a'*. A la face inférieure de ces plaques de verre on voit une multitude de bulles d'air, tant grandes que petites.

Fig. 6. ($\frac{1}{2}$ de la grandeur naturelle).

f. tube de verre, qui amène l'air; A. petite cloche de verre, pouvant osciller librement autour de l'anneau de verre B, lequel est suspendu à une baguette au-dessus des réservoirs, de façon que la cloche plonge dans l'eau.

SUR LE DÉVELOPPEMENT

DU

PROTHALLE DES ANEIMIA,

COMPARÉ A CELUI DES AUTRES FOUGÈRES;

PAR

W. BURCK.

Rien n'est probablement plus important pour la connaissance des affinités mutuelles des Fougères que l'étude du développement du prothalle et des organes reproducteurs. Beaucoup de botanistes s'en sont déjà occupés, et, surtout dans les derniers temps, un grand nombre d'observations exactes ont été publiées à ce sujet; néanmoins, il reste encore là un vaste champ de recherches.

Des six groupes dans lesquels, à l'exemple de M. Mettenius [1]), on peut diviser les Fougères proprement dites, à savoir, les Polypodiacées, les Cyathéacées, les Hyménophyllacées, les Gleichéniacées, les Schizéacées et les Osmundacées, celui des Polypodiacées a été, quant au prothalle et aux organes reproducteurs, l'objet d'un examen répété et très attentif, surtout de la part de MM. Hoffmeister [2]), Kny [3]), Strassburger [4]) et Pedersen [5]).

---

[1]) Mettenius, *Filices horti botanici Lipsiensis*, 1856.

[2]) Hofmeister, *Vergleichende Untersuchungen*, 1851.

Hofmeister, *Beiträge zur Kenntniss der Gefässkryptogamen*, dans *Abh. d. Sächs. Ak. d. Wissensch.*, 1857.

Hofmeister, *On the germination, development and fructification of the higher Cryptogamia*, 1862.

[3]) Kny, *Sitzungsberichte d. Gesellsch. naturf. Freunde zu Berlin. Bot. Zeit.* 1869, p. 46, et *Bot. Zeit.* 1874, p. 471.

[4]) Strassburger, *Ueber die Befruchtung bei den Farnkräutern*, dans Pringsh. *Jahrb.*, t. VII.

[5]) Rasmus Pedersen, *Beitrag zur Entwicklungsgeschichte des Vorkeimes der*

Celui des Osmundacées a également été étudié avec soin, en premier lieu par M. Kny [1]) et ensuite par M. Luerssen [2]), tandis que, tout récemment, M. Bauke [3]) nous a fait connaître sous ce rapport le groupe des Cyathéacées.

L'histoire évolutive du prothalle des Hyménophyllacées a été l'objet des recherches de M. Mettenius [4]) ; mais, comme ce botaniste n'a pu disposer que de matériaux secs, il en résulte que les phénomènes de la germination, dans ce groupe, ne sont pas encore connus d'une manière complète, ni avec une exactitude suffisante.

Des Gleichéniacées on ne sait encore rien, et des Schizéacées on ne sait que peu de chose.

Pour combler en partie cette lacune, j'ai entrepris l'étude du développement du prothalle dans le second de ces deux groupes de Fougères. Pour le moment, toutefois, je ne puis encore communiquer que les résultats fournis par le genre *Aneimia*. En ce qui concerne les autres genres, *Schizaea*, *Lygodium* et *Mohria*, il m'a été en effet très difficile de me procurer les matériaux convenables, de sorte que c'est seulement après avoir terminé mes observations sur les *Aneimia*, que j'ai pu semer les spores de ces trois genres. Or, comme le développement complet demande plusieurs mois, j'ai cru, pour différentes raisons, devoir faire connaître dès à présent mes premiers résultats, en réservant pour une occasion ultérieure ce qui a rapport aux autres genres.

Notre connaissance de l'histoire évolutive du prothalle des Schizéacées est encore très imparfaite. Jusqu'à un moment très

---

Polypodiaceae, dans *Mittheilungen aus dem Gesammtgebiete der Botanik*, *herausgeg. von* Prof. Dr. A. Schenk *und* Dr. Chr. Luerssen, 1875, t. II, p. 130.

[1]) Kny, *Entwicklung des Vorkeimes von* Osmunda regalis, dans Pringsh. *Jahrb.*, t. VIII, p. 1.

[2]) Luerssen, *Zur Keimungsgeschichte der Osmundaceen*, dans Schenk *und* Luerssen *Mittheil. aus der Botan.*, 1874, t. I, p. 460.

[3]) Bauke, *Entwicklungsgeschichte des Prothalliums bei den Cyatheaceen u. s. w.*, dans Pringsh. *Jahrb.*, 1875, t. X, p. 49.

[4]) Mettenius, *Ueber die Hymenophyllaceae*, dans *Abh. der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch.*, 1864, t. VII.

récent, tout ce qu'on savait à ce sujet reposait sur une brève communication de M. Kny, faite devant la *Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin*, en novembre 1868 [1]). Dans cette communication, l'auteur présente l'*Aneimia hirta* comme un exemple de la transformation directe du filament celluleux émis par la spore en un plan celluleux, dont le développement ultérieur a lieu uniquement par croissance marginale. A partir de l'apparition de la première paroi longitudinale à l'extrémité antérieure du filament, le mode de croissance longitudinale reste, suivant M. Kny, invariablement le même, et des cloisons obliques ne se montrent que d'une manière accidentelle et tout à fait irrégulière.

C'est là tout ce que nous apprend M. Kny.

Il y a environ deux mois, M. Bauke [2]), en publiant son travail sur le développement du prothalle des Cyathéacées, est aussi entré dans quelques détails concernant celui des *Aneimia*. M. Bauke croit pouvoir confirmer en majeure partie ce qu'avait trouvé M. Kny, mais il ajoute que la division des cellules se fait toujours avec le plus d'activité en un point situé latéralement, et qui, chez les proembryons déjà un peu âgés, occupe ordinairement le fond d'une légère sinuosité; qu'en ce point latéral il a souvent observé distinctement une cellule apicale cunéiforme, qui produisait des segments aux deux côtés, tout comme cela a lieu, au sommet du prothalle chez les Polypodiacées, les Cyathéacées et les Osmundacées; que plus tard aussi, de même que dans les groupes qui viennent d'être nommés, le proembryon croît exclusivement par des cellules marginales, et que, par suite de cette division, il finit par acquérir une forme oblongue, arrondie en avant, tandis que celui des Polypodiacées, Cyathéacées et Osmundacées devient cordiforme.

M. Bauke joint à sa communication une figure [3]), qui montre bien la forme oblongue du jeune prothalle, mais qui nous laisse

---

[1]) *Bot. Zeit.*, 1869, p. 46.

[2]) Pringsh. *Jahrb.*, t. X, p. 54.

[3]) *l. c.* Pl. X, fig. 15.

d'ailleurs dans une incertitude complète touchant le mode de division des cellules.

A la fin de son travail [1]), il remarque encore que, au point situé latéralement et où la division cellulaire est le plus active, il se forme dans le cours du développement, de même que chez les Polypodiacées et les Cyathéacées, un sinus; que plus tard ce sinus, par suite de l'accroissement plus rapide de la partie située derrière lui, se déplace peu à peu et finit par occuper le milieu du prothalle; et qu'alors, en arrière de cet enfoncement, apparaît, tout comme dans les groupes qui viennent d'être nommés, le coussin celluleux, de sorte que finalement le proembryon des *Aneimia* ne se distingue pas de celui des autres Fougères.

Dans ce qui va suivre, on verra que les résultats obtenus par moi ne s'accordent nullement avec ceux de M. Kny, et que sur la plupart des points ils diffèrent aussi notablement de ceux qu'a annoncés M. Bauke.

L'histoire évolutive du prothalle des *Aneimia* est beaucoup plus compliquée que celle des autres Fougères dont le développement est connu.

Quant à savoir si le processus évolutif que je vais décrire peut servir de type général pour l'histoire du proembryon des Schizéacées, c'est un point qui ne pourra être décidé que par un travail ultérieur. A part la forme et la déhiscence du sporange, le genre *Aneimia* s'éloigne sous beaucoup de rapports essentiels des autres genres des Schizéacées, de sorte qu'il n'est pas improbable que des différences importantes seront aussi reconnues dans le développement du prothalle.

Les espèces dont j'ai fait usage pour mes recherches sont les *Aneimia* (*Aneimidictyon*) *Phyllitides*, *fraxinifolia* et *longifolia*.

Développement du filament proembryonnaire.

Les spores des *Aneimia* ont la forme d'une pyramide triangulaire à base sphérique, mais se rapprochant de la forme globuleuse.

[1]) *l. c.*, *Nachträgliche Bemerkung*, p. 108.

L'exospore est de couleur brun clair et pourvue sur toute sa surface de baguettes régulières incolores, dont chacune est garnie à son tour de bâtonnets régulièrement distribués, qui réfractent la lumière.

Au côté où les faces de la pyramide se joignent, on trouve trois baguettes plus larges, également incolores. Lors de la germination, ces baguettes s'écartent entre elles au centre, et forment ainsi une ouverture, à travers laquelle apparaît l'endospore.

Les phénomènes initiaux de la germination sont analogues à ceux qu'on observe chez les Polypodiacées et les Cyatheacées. La première racine capillaire naît quelquefois de très bonne heure, lorsque le tube germinatif est à peine visible sous forme d'une légère saillie; d'autres fois il ne se montre qu'un peu plus tard. Parfois, au lieu d'une seule racine capillaire, la spore en émet deux, comme cela a lieu aussi chez le *Mohria thurifraga*, d'après l'observation de M. Bauke [1]). Constamment, une cloison vient bientôt séparer la racine capillaire de la cellule germinative. Chez l'*Aneimia fraxinifolia*, j'ai vu assez souvent naître de la spore deux tubes germinatifs, dont chacun se développait en un filament composé de 6 à 7 cellules; il m'a paru alors qu'avant la formation des tubes germinatifs le contenu de la spore s'était déjà divisé en deux parties [2]). J'ignore si ces filaments celluleux peuvent continuer tous les deux à se développer; je ne l'ai jamais observé, et cela n'est pas probable.

Le tube germinatif se partage par une cloison transversale en une cellule basilaire, qui ne se divise plus ultérieurement, et en une cellule apicale, qui répète encore plusieurs fois le même mode de division (Pl. XI, fig. 1), jusqu'à ce qu'il se soit formé un filament composé de 6—10 cellules. Jusque-là, le développement est semblable à celui que nous montrent les Polypodiacées et les Cyathéacées.

---

[1]) *l. c.*, p. 60.

[2]) Ce cas rappelle celui des Hyménophyllacées, chez qui, suivant M. Mettenius (*Abh. d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch.* 1864, t. VII), le contenu de la spore se partage en 3 cellules, qui peuvent croître chacune en un filament pluricellulaire, dont un, toutefois, se développe ordinairement avec plus de force.

Chez les Osmundacées, au dire de MM. Kny et Luerssen, il ne se forme pas de filament proembryonnaire.

La cellule apicale du filament ainsi formé peut maintenant, ou bien se diviser encore de différentes manières, ou bien n'éprouver aucun accroissement ultérieur.

Dans ce dernier cas, les cellules séparées par la segmentation se divisent seules, et cela par des cloisons dirigées dans le sens de la longueur du filament. Les cellules filles résultant de cette division peuvent ensuite se partager aussi par des cloisons transversales (fig. 2 et 3).

Cette division des segments peut, comme le montrent les figures, se faire à la fois dans un très grand nombre de cellules, et elle ne commence pas non plus toujours dans le dernier segment, ainsi qu'on le voit dans la fig. 2.

Chez les Polypodiacées et les Cyathéacées, ces divisions sont beaucoup plus rares; toutefois, dans le second de ces groupes, la cellule la plus rapprochée du sommet se divise régulièrement, d'après M. Bauke, par une cloison longitudinale.

Les cloisons transversales manquent absolument chez les Polypodiacées, et ne se rencontrent que rarement chez les Cyathéacées [1]).

Dans le cas où la cellule apicale continue encore pendant quelque temps à se diviser, cela peut se faire de différentes manières. En premier lieu, la cellule apicale peut se partager par une cloison à peu près verticale en deux cellules sensiblement égales, susceptibles, toutes les deux ou l'une d'entre elles, d'être à leur tour divisées par une cloison transversale (fig. 4). En second lieu, deux cloisons, dans la direction susdite, peuvent donner lieu à la formation de trois cellules filles égales; et troisièmement la cellule primitive peut être divisée en deux cellules inégales par une cloison placée obliquement (fig. 5 et 6). Dans la plus grande de ces deux cellules filles, se forme alors une cloison dirigée à peu près perpendiculairement à la première, d'où résultent une cellule apicale cunéiforme et une cellule segmentaire. Cette cellule apicale

---

[1]) Voir Pedersen, *l. c.*, p. 135, et Bauke, *l. c.*, p. 60.

cunéiforme peut ensuite produire à son tour des segments, alternativement à droite et à gauche (fig. 7, 8 et 8*). Les segments ainsi formés se partagent d'abord, par une cloison parallèle à la paroi externe, en une cellule marginale et une cellule située plus en dedans ; la cellule marginale est ensuite divisée, par une cloison radiale, en deux cellules marginales égales.

On pourrait aisément croire que ces différentes divisions doivent finalement conduire à une formation du plan celluleux, telle qu'elle a lieu chez les Polypodiacées, les Cyathéacées et les Osmundacées ; mais cela n'est nullement le cas.

Quel que soit le mode de segmentation, que le filament se termine en une cellule apicale cunéiforme, ou qu'il se divise simplement par des cloisons transversales, la croissance au sommet ne tarde pas à s'arrêter. *Il ne se forme pas de plan celluleux au sommet du filament proembryonnaire*, du moins pas au sens où cela a lieu chez les autres Fougères.

Avant de dire comment le plan celluleux se forme en réalité, je dois insister encore sur la différence qui existe entre le filament proembryonnaire des *Aneimia* et celui des Polypodiacées et des Cyathéacées. Le nom de *filament* celluleux n'est plus guère applicable ici ; dans la plupart des cas, en effet, c'est un plan de 3 à 4 cellules de largeur, comme le montrent les figures, tandis que le filament des autres Fougères ne prend que par exception, au sommet, une largeur de deux cellules.

Pour la facilité, toutefois, je continuerai à me servir de l'expression „filament proembryonnaire."

Développement du plan celluleux.

Lorsque le filament proembryonnaire s'est formé de la manière qui vient d'être décrite, et que sa cellule terminale a cessé de se diviser, nous voyons dans tous les cas une des cellules situées latéralement, près du bord, s'allonger un peu suivant la longueur

du filament, dans une direction ascendante oblique (voir, par exemple, fig. 7 *a*). Elle s'arrondit par en haut et est bientôt divisée au moyen d'une cloison transversale en deux cellules filles, dont souvent la supérieure dépasse alors un peu par sa paroi externe le bord du filament proembryonnaire.

Plus loin je reviendrai sur cette cellule et sur sa signification. J'en fais ici une mention préliminaire, parce que la formation du plan celluleux proprement dit a toujours son origine dans les cellules marginales situées immédiatement au-dessus de cette cellule particulière (fig. 7, 8, 9, 10. *b*).

Ces cellules, en effet, commencent à se diviser activement; en général, il s'y forme d'abord une cloison tangentielle, par laquelle la cellule se trouve divisée en une nouvelle cellule marginale et en une cellule appartenant au plan.

Cette dernière peut ou non se diviser ultérieurement, à savoir, par une cloison qui le plus souvent est dirigée parallèlement à la paroi externe; la cellule du bord, au contraire, se divise toujours, par une cloison perpendiculaire à la première, en deux cellules marginales juxtaposées et équivalentes. Dans les cellules ainsi formées, la division se répète maintenant un certain nombre de fois, tantôt tangentiellement tantôt radialement par rapport au plan du prothalle, mais sans qu'on puisse assigner un ordre fixe à la succession des cloisons dirigées dans l'un ou dans l'autre sens (fig. 9, 10, 11). Ordinairement, toutefois, il se produit plus de cloisons tangentielles que de cloisons rayonnantes. Cette division se fait avec tant de régularité, que, même dans les prothalles presque adultes, on peut encore facilement distinguer les descendants d'une seule et même cellule.

Çà et là, on trouve une de ces cellules marginales dont une cloison plus ou moins oblique a séparé une cellule plus petite, qui se développe alors en un poil court, arrondi au sommet, et se recourbant vers le bas (voir par ex. fig. 9 *c*).

La croissance du plan celluleux est donc une croissance marginale, et se fait, de la même manière que chez les autres Fougères, dans les segments qui se sont séparés de la cellule

apicale cunéiforme, et plus tard aussi dans la cellule apicale elle-même, lorsque celle-ci a été divisée par une cloison tangentielle en une cellule marginale et une cellule située en dedans.

Cette croissance marginale, ainsi qu'il a déjà été dit ci-dessus, procède exclusivement d'un petit nombre de cellules situées à l'un des côtés du filament proembryonnaire, et qui sont en réalité des cellules filles des cellules de ce filament. Les cellules situées à l'autre côté du filament ne prennent absolument aucune part à la formation du plan celluleux.

Ces cellules, ainsi que la cellule apicale elle-même et souvent aussi un ou deux segments situés sous cette dernière, n'éprouvent plus la moindre division.

Par une conséquence naturelle de ce mode de développement, à mesure que le plan celluleux prend de l'extension, la distinction entre lui et le filament proembryonnaire s'accuse de plus en plus.

A l'origine, ce filament suit encore de loin le développement du plan, grâce à l'allongement considérable qu'éprouvent ses cellules; mais, comme cet allongement finit par s'arrêter, tandis que le plan celluleux continue à croître, il arrive un moment où le filament ne semble plus être autre chose qu'un appendice latéral du prothalle.

Sous cette forme, le filament celluleux primitif est d'ailleurs toujours facile à reconnaître à la base du prothalle, même quand celui-ci est déjà complétement adulte (voir les fig. 9, 10, 14 et 15, où le sommet du filament proembryonnaire est marqué de la lettre *d*).

Très-rarement, j'ai rencontré de jeunes filaments proembryonnaires chez qui des rudiments de prothalle commençaient à se former, non pas d'un seul côté, mais en deux points diamétralement opposés. Le filament celluleux primitif occupait alors le milieu du plan total.

Sur des prothalles plus avancés, je n'ai jamais observé qu'il se fût réellement formé un plan celluleux aux deux côtés. A l'un des côtés le développement s'était bientôt arrêté, de sorte qu'en définitive le prothalle adulte s'éloignait peu de la forme normale.

Revenons maintenant à la cellule qui nous a servi à déterminer avec quelque précision le point où commence la formation du plan celluleux.

Nous avons vu ci-dessus que les cellules du filament proembryonnaire peuvent se diviser par des cloisons longitudinales en cellules filles. La cellule, dont il est maintenant question, est une de ces cellules filles marginales. Elle s'allonge dans une direction ascendante oblique, restant ainsi autant que possible parallèle à la longueur du filament, et en même temps elle s'arrondit à l'extrémité supérieure. Bientôt après, elle se divise par une cloison transversale en deux cellules filles (fig. 7), dont la supérieure s'allonge de nouveau dans le sens longitudinal. Elle se comporte maintenant tout à fait comme la cellule du sommet d'une pousse, à laquelle je donnerai, vu qu'elle se montre dans chaque prothalle et toujours à la même place par rapport au proembryon filamenteux, le nom de pousse *latérale normale*, afin de la distinguer de toutes les autres pousses latérales, dont il sera parlé ci-dessous.

Son développement commence en même temps que la division des cellules situées au-dessus d'elle et destinées à former le plan celluleux; à mesure que ce plan prend de l'extension, la cellule du sommet de la pousse latérale normale forme ordinairement, elle aussi, encore quelques segments, par la répétition du même mode de division. Dans la plupart des cas, la pousse entière se compose de 4 à 5 cellules.

Pendant qu'a lieu cette segmentation de la cellule apicale, les cellules qui s'en sont successivement séparées commencent à se diviser à leur tour, et d'abord par une cloison tangentielle, qui les partage en une cellule marginale et une cellule située à l'intérieur (fig. 9).

La cellule marginale peut alors être divisée ultérieurement, par une cloison perpendiculaire à la précédente, en deux nouvelles cellules marginales (fig. 10, 11).

Dans la plupart des cas, la pousse latérale normale ne dépasse pas, provisoirement, l'état de développement indiqué dans la fig. 11; toutefois, il n'est pas rare non plus que le contraire arrive. En

ce cas, la segmentation par cloisons transversales se modifie, la cellule apicale étant maintenant divisée en deux cellules inégales par une cloison oblique. Dans la plus grande de ces deux cellules il naît une nouvelle cloison, à peu près perpendiculaire à la précédente, de sorte que la pousse est alors terminée par une cellule cunéiforme, qui ensuite se segmente encore plusieurs fois, alternativement à droite et à gauche (fig. 12). Les segments ainsi formés peuvent se diviser de nouveau par une cloison tangentielle et une cloison radiale, mais c'est ordinairement au côté libre que cette division se fait avec le plus de régularité.

La pousse latérale normale atteint donc, dans ce cas, un degré de développement beaucoup plus élevé. Toujours, néanmoins, sa croissance suit pas à pas celle du plan celluleux, de sorte que la cellule apicale, qu'elle se divise par des cloisons transversales ou par des cloisons obliques, joint toujours par le haut les descendants des cellules (*b*) qui sont situées immédiatement au-dessus d'elle.

Le rapprochement est ordinairement si intime, que la pousse latérale normale semble au premier coup d'œil faire partie du plan celluleux proprement dit, et que souvent même son indépendance est difficile à constater. Toutefois, il est des cas où son contact avec le plan celluleux est moins parfait, et alors son individualité devient évidente.

Une seule fois il m'est arrivé de rencontrer un prothalle où la pousse latérale normale avait acquis un degré de développement encore beaucoup plus élevé.

La fig 13 représente ce cas. La pousse latérale est ici beaucoup plus grande et presque entièrement libre; elle n'est unie au prothalle que par le bas.

En outre, cette pousse m'a paru un peu épaissie, et, tant sur les bords que sur les faces supérieure et inférieure, elle était chargée d'une si grande quantité d'anthéridies, que la division des cellules ne se laissait plus observer nettement qu'aux deux extrémités supérieure et inférieure. Ce qu'il y avait de particulièrement remarquable dans ce cas, c'est que les anthéridies étaient

portées exclusivement par cette pousse; je n'en découvris pas une seule sur le plan celluleux proprement dit, ni même à son bord, où autrement, comme on le verra ci-dessous, les anthéridies se forment en si grande abondance dans ce genre. En réalité, la pousse latérale normale semblait donc avoir acquis ici une signification plus haute. A mon grand regret, je n'ai jamais trouvé un second prothalle chez qui cette pousse fût si fortement développée et si facile à observer. Le mode de division des cellules au sommet de la pousse se laissait encore reconnaître sans peine; on voyait que la cellule apicale cunéiforme, par laquelle, selon toute probabilité, la pousse se terminait d'abord, s'était divisée par une cloison tangentielle en deux cellules filles, dont l'une, celle du bord, avait subi une segmentation ultérieure par une succession de cloisons tangentielles et radiales, comme le montre la figure.

Lorsque la cellule du sommet de la pousse latérale normale a cessé de croître en longueur, le prothalle, dans son ensemble, a ordinairement pris une forme oblongue plus ou moins arrondie en avant, et, sous ce rapport aussi, il diffère donc notablement de celui des Polypodiacées, Cyathéacées et Osmundacées, qui le plus souvent affecte un contour cordiforme. Cette forme différente du prothalle, chez les *Aneimia*, a déjà été mentionnée par M. Bauke, qui en a aussi donné une figure [1]).

Cette figure, toutefois, ne montre nullement de quelle manière a lieu la division des cellules.

Ni la pousse latérale normale, ni les vrais rapports et la position latérale du filament proembryonnaire, n'ont été reconnus par M. Bauke. D'après lui, la différence entre les *Aneimia* et les autres Fougères, quant au mode de développement du prothalle, consisterait uniquement, ou du moins essentiellement, en ceci, que chez les *Aneimia* la division cellulaire la plus active procède d'une cellule apicale cunéiforme, située *latéralement*, tandis que chez les autres Fougères cette cellule occupe le *sommet* du prothalle. Une

---

[1]) *l. c.*, pl. X. fig. 15.

pareille cellule apicale cunéiforme, dont la segmentation produirait le plan celluleux, n'existe pas en réalité; il est probable que M. Bauke a pris la cellule apicale de la pousse latérale normale pour celle du plan celluleux, et de même les cellules marginales de la pousse pour celles du plan. Sur des prothalles très jeunes, chez lesquels les cellules marginales situées au-dessus de la pousse ne se sont encore que peu divisées, cette confusion est très possible, et moi-même j'ai été induit en erreur par elle au commencement de mes recherches. Un examen plus attentif, portant sur des degrés de développement plus avancés, fait toutefois bientôt reconnaître le véritable état des choses.

A mesure que le développement fait maintenant de nouveaux progrès, la forme change considérablement. La division des cellules marginales par une succession de cloisons radiales et tangentielles peut encore continuer longtemps, et simultanément les cellules du plan s'accroissent beaucoup dans le sens longitudinal, de manière à atteindre une grandeur qui peut surpasser maintes fois la dimension primitive. Dans cette phase de l'évolution, il arrive ordinairement, en un ou plusieurs points, qu'une cellule marginale est troublée dans son développement et cesse de se diviser; cette cellule est alors promptement dépassée par les cellules marginales voisines, d'où résulte pour le plan celluleux une apparence lobée, comme le montre la fig. 13 (en *e*).

Mais, outre cette croissance au bord du plan celluleux, une division active recommence aussi dans la cellule apicale et dans les cellules segmentaires de la pousse latérale normale. La cellule apicale se divise par une cloison à peu près parallèle au bord du prothalle. L'extérieure des deux cellules filles ainsi formées se comporte alors comme les cellules marginales de la pousse, et, comme celles-ci, est ordinairement divisée d'abord par une cloison radiale, en deux cellules marginales équivalentes. Il en résulte toute une région de nouvelles cellules marginales (fig. 14), et en même temps une extension considérable de la pousse latérale normale. Ces cellules marginales voient ensuite apparaître des

cloisons tangentielles, qui partagent chacune d'elles en une nouvelle cellule marginale et une cellule située à l'intérieur.

Arrivé à ce point, le développement va manifester une différence d'intensité très prononcée. Les cellules nées du sommet se divisent en effet beaucoup plus activement, surtout par des cloisons tangentielles successives, que celles qui occupent le milieu de la région marginale, de sorte que celles-ci se trouvent bientôt au fond d'un sinus. L'intensité de la division diminue depuis le sommet jusque vers le milieu, mais pour croître de nouveau à partir de ce point, ce qui a pour conséquence que le sinus ne tarde pas à être débordé aux deux côtés (fig. 15).

Çà et là, il naît aussi des cloisons radiales dans les cellules marginales, ce qui contribue à élargir encore la région de ces cellules.

Les cellules que les cloisons, produites à l'intérieur des cellules moyennes de la région marginale, en ont séparées du côté interne, se divisent maintenant par des cloisons parallèles aux faces supérieure et inférieure du prothalle, et ainsi naît, derrière cette région marginale, ce qu'on a appelé un coussin celluleux, dont l'épaisseur, grâce à la division répétée par des cloisons parallèles, peut s'élever à 6—8 cellules (fig. 15). La formation de ce coussin celluleux part réellement de la région marginale, mais je n'ai pu m'assurer si elle en procède exclusivement, et s'il n'y a pas encore d'autres cellules de la pousse latérale normale, qui se divisent aussi par des cloisons parallèles et aident à former le coussin.

Par suite de la division radiale des cellules au sommet du coussin celluleux, il y a toujours, aux deux côtés, de nouvelles cellules qui prennent part à la formation des ailes, de sorte que celles-ci s'accroissent sans cesse.

Ordinairement, il arrive que l'aile postérieure se développe beaucoup plus fortement que l'autre, qui est tournée vers le plan celluleux, ce qui modifie alors notablement la forme entière du prothalle. M. Bauke dit, à la fin de son Mémoire [1]), que le

---

[1]) *l. c.*, p. 108.

proembryon des *Aneimia*, entièrement développé, ne diffère plus, quant à la forme, de celui des Polypodiacées, des Cyathéacées et des Osmundacées. Il peut en être ainsi quelquefois, mais ce n'est nullement une règle générale, car dans la grande majorité des cas il reste toujours bien évident que le coussin celluleux se trouve entièrement au côté du plan celluleux primitif.

La marche du développement, telle que je viens de la décrire, ne s'applique pas à tous les prothalles; beaucoup d'entre eux n'arrivent jamais à cette perfection, mais, ou bien s'arrêtent à un certain degré de développement, de sorte que leur forme ressemble à celle d'états jeunes de prothalles normaux, ou bien évoluent d'une manière un peu différente, ce qui peut alors leur faire prendre les formes les plus variées.

Ces derniers se ressemblent tous en ceci, qu'ils sont de nature exclusivement mâle. Jamais il ne se forme chez eux un coussin celluleux, comme chez les prothalles normaux. La forme de ces prothalles mâles peut être très diverse: tantôt plus lobée, par suite d'un trouble local dans le développement des cellules du bord, comme le montre la fig. 16; tantôt plus composée, parce que le jeune proembryon a émis latéralement des filaments celluleux, qui restent simples ou se ramifient, et qui assez souvent peuvent produire un nouveau plan celluleux à leur partie supérieure.

Très fréquemment aussi, la forme anomale est due au développement imparfait du plan celluleux, c'est-à-dire à ce que seulement un petit nombre de cellules (1 ou 2) du filament proembryonnaire prennent part à la formation du plan, tandis que d'autres cellules marginales, situées au-dessus de ces cellules actives, n'éprouvent absolument aucune division. Souvent encore on trouve des prothalles mâles semblables à celui représenté fig. 17, chez qui la pousse latérale normale s'est développée librement sur le filament proembryonnaire primitif, mais où la formation du plan celluleux n'a pas eu lieu.

La fig. 12 doit probablement être interprétée de la même manière, si le point *d* peut de nouveau être considéré comme le sommet du filament primitif.

Tous ces prothalles produisent une grande quantité d'anthéridies. On en trouve toujours le plus au bord et sur les faces supérieure et inférieure de la pousse latérale normale; à partir là, ils s'étendent ordinairement beaucoup plus loin, sur le plan du prothalle, mais en nombre successivement moindre à mesure qu'on approche du filament celluleux primitif (fig. 16).

Jamais je n'ai vu les cellules de ce filament donner naissance à des anthéridies.

Lorsque la pousse latérale est développée plus fortement, les anthéridies paraissent être bornées exclusivement à cet organe, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer à la page 428, à propos de la fig. 13.

Les pousses latérales filamenteuses, qui chez ces prothalles mâles naissent en grand nombre des cellules marginales, et qui peuvent elles-mêmes être plus ou moins ramifiées, sont toujours chargées de nombreuses anthéridies, et ordinairement le filament et chacune de ses ramifications se terminent par un de ces organes reproducteurs (fig. 16).

La cellule apicale d'un filament celluleux directement sorti de la spore peut aussi donner naissance à des pousses latérales filamenteuses, susceptibles de se ramifier à leur tour. Celles-ci également sont toujours couvertes d'anthéridies. Cette ramification du filament celluleux a aussi été observée par M. Pedersen [1]) chez l'*Aspidium Filix mas*, et M. Bauke en a cité des exemples chez les *Cyathea* [2]).

Les prothalles développés normalement sont beaucoup plus pauvres en anthéridies que ceux dont il vient d'être question. Souvent ils n'en produisent que quelques-unes, et celles-ci doivent alors leur origine aux cellules marginales de la partie inférieure de la pousse latérale normale, où elles apparaissent au moment de la formation de la région apicale du coussin celluleux. Sur le coussin celluleux on ne trouve en ce cas aucune anthéridie, et

[1]) *l. c.*, p. 136.

[2]) *l. c.*. p. 97.

pas davantage sur le plan celluleux, de sorte que, en tout, il ne s'en forme pas plus de 3 à 4 sur un pareil proembryon [1]).

Souvent aussi j'ai rencontré des prothalles sans aucune trace d'anthéridies, bien que le développement du coussin celluleux fût déjà assez avancé et que de nombreux archégones fussent déjà formés. Ces prothalles étaient donc de nature exclusivement femelle [2]).

Dans d'autres cas, toutefois, outre les anthéridies situées au bord de la pousse latérale normale, il en existait aussi un grand nombre sur le coussin celluleux, tant à la face supérieure qu'à la face inférieure, et même elles s'étendaient encore, aux deux côtés du coussin, jusqu'à une assez grande distance sur le plan celluleux.

Les archégones ne naissent jamais de cellules marginales, mais toujours sur le coussin celluleux; ils sont donc, sous ce rapport, entièrement comparables à ceux des autres Fougères. Les plus jeunes archégones se trouvent aussi le plus près de la partie apicale du coussin, et, à mesure que cette partie se développe par la division des cellules, de nouveaux archégones peuvent être formés.

Les prothalles normaux ne produisent pas de pousses latérales, et se comportent ainsi comme ceux des Cyathéacées et des Polypodiacées, tandis que chez les Osmundacées c'est précisément le contraire qui a lieu. Souvent il arrive, toutefois, que des lambeaux entiers du prothalle s'en détachent, par suite de la mort de toute une série de cellules; dans ce cas, les lambeaux détachés peuvent continuer á croître d'une manière indépendante, et ils produisent alors, au bord par lequel ils étaient primitivement unis au prothalle, de nombreuses anthéridies, ainsi que des filaments latéraux anthéridifères.

Sous le rapport de la formation des pousses latérales, le genre

---

[1]) Chez les Polypodiacées et les Cyathéacées, il n'existe pas d'anthéridies marginales sur les prothalles normalement développés, mais bien sur les prothalles mâles et les pousses latérales (Bauke, p. 66).

[2]) Chez les Osmundacées aussi, on trouve des prothalles portant uniquement des archégones (Luerssen, *l. c.*, p. 469).

Aneimia diffère beaucoup des Osmundacées et des Cyathéacées.

Jamais je n'ai rencontré dans ce genre des pousses latérales provenant d'une cellule du plan, et se développant ensuite soit par une cellule apicale cunéiforme, soit sans pareille cellule; je n'ai pas vu davantage des pousses naissant d'une cellule marginale, et se détachant tôt ou tard du plan pour suivre une croissance indépendante, comme cela a lieu pour les prothalles normaux ou mâles [1]).

Les pousses latérales étaient toujours filamenteuses, plus ou moins ramifiées, et seulement dans des cas assez rares il se formait un plan celluleux au sommet d'un de ces filaments.

Ainsi qu'il a déjà été dit précédemment, la première racine capillaire peut sortir de la spore en même temps que le tube germinatif, ou un peu après lui. A mesure que le filament croît en longueur et que le prothalle se développe, le nombre des racines capillaires augmente aussi.

Elles naissent tant des cellules du plan que de celles du bord, et doivent leur origine, comme chez les autres Fougères, à ce qu'une cellule forme une proéminence, qui bientôt est isolée par une paroi. Quelquefois j'ai observé de vraies cloisons à l'intérieur de ces racines capillaires. M. Bauke les a remarquées aussi chez les *Cyathea*. Suivant lui, elles naissent près de la base de la racine capillaire. Chez les *Aneimia*, je les ai ordinairement vues plutôt au milieu, divisant la racine capillaire en deux moitiés à peu près égales.

Anthéridies et archégones.

Le développement des organes reproducteurs des *Aneimia* a déjà été étudié, celui des anthéridies par M. Kny [2]), et celui des archégones par M. Bauke [3]).

[1]) Bauke, *l. c.*, p. 98. Kny, Pringsh, *Jahrb.*, VIII, p. 7.

[2]) Kny, *Ueber den Bau und die Entwickelung des Farn-Antheridiums*, dans *Monatsberichte d. Königl. Acad. d. Wiss.*, Berlin, 1869.

[3]) Bauke, *l. c.*, p. 108.

Ces derniers, suivant M. Bauke, se développent entièrement comme ceux des autres Fougères.

Relativement aux anthéridies, je veux ajouter ici une couple de remarques.

D'après M. Kny, leur développement se fait de la manière suivante. Dans la cellule mère de l'anthéridie il se forme d'abord une cellule cylindrique plate, cellule „pédicellaire", puis dans la cellule supérieure hémisphérique il naît une cloison voûtée, qui la partage en une cellule interne hémisphérique et une cellule externe campanulée (fig. 20). Cette cellule campanulée est alors divisée, par une cloison annulaire ou évasée en entonnoir vers le haut, en une cellule supérieure, operculaire, et une cellule inférieure cavo-cylindrique. De la cellule centrale naissent ensuite, par une série de divisions successives, mais irrégulières, les cellules mères spéciales des spermatozoïdes, etc.

En ce qui concerne la formation de la cellule operculaire, j'ai plusieurs fois vu que, au lieu d'une cloison annulaire ou infundibuliforme, unie tant à la paroi interne qu'à la paroi externe, il se formait une cloison plus ou moins convexe vers le bas, qui ne touchait la paroi interne que par un ou plusieurs points, comme le montre la fig. 23. A cette observation se rattachent une couple de cas anomaux, fig. 24 et 25, où cette paroi de la cellule operculaire se formait à une certaine distance de la cellule centrale. Dans la fig. 25, outre cette paroi, on voit aussi une paroi operculaire normale.

Quant à savoir s'il se forme toujours une paroi convexe inférieurement qui plus tard seulement s'unit à la paroi de la cellule centrale, c'est une question que je ne me permets pas de trancher; toutefois, la chose ne me semble pas impossible.

Pour ce qui regarde maintenant la segmentation de la cellule centrale, j'ai toujours observé que d'abord elle se divise, par deux cloisons longitudinales perpendiculaires entre elles, en 4 cellules (fig. 25 et 26). Chacune de ces cellules est ensuite divisée par une cloison perpendiculaire aux deux précédentes (fig. 22 et 23), de manière que le tout se compose alors de deux couches, chacune

de 4 cellules. Toutes ces cellules peuvent encore se subdiviser, (fig. 23, à droite), mais surtout par des cloisons longitudinales, de sorte que dans la grande majorité des cas il ne se forme pas plus de deux couches de cellules à spermatozoïdes. La segmentation de la cellule centrale se fait, comme on voit, d'une manière très régulière.

Si nous jetons un regard en arrière sur l'histoire évolutive du prothalle des *Aneimia*, telle qu'elle vient d'être tracée, nous voyons qu'elle se distingue surtout en 4 points de celle des autres Fougères, à savoir:

1°. par la formation du filament proembryonnaire;

2°. par la situation latérale du plan celluleux par rapport à ce filament;

3°. par le mode spécial de développement du plan celluleux

4°. par la formation de la pousse latérale normale.

Parmi ces quatre points, la situation latérale du plan celluleux et la formation de la pousse latérale normale sont sans doute les plus importants.

Je crois, toutefois, pouvoir montrer ici qu'à cet égard le genre *Aneimia* ne s'éloigne pas autant du reste des Fougères qu'on serait tenté de le croire, et que ces mêmes caractères, à un degré plus faible, il est vrai, se retrouvent dans les autres groupes de la famille.

La situation latérale du prothalle par rapport au plan celluleux s'observe aussi, en effet, chez les Polypodiacées et les Cyathéacées.

Dans le Mémoire déjà plusieurs fois rappelé de M. Bauke, on lit à la page 62: „La cellule du sommet est ou bien apicale dès l'origine, ou bien elle est d'abord située latéralement (Pl. VI, fig. 13, 14); dans ce dernier cas, elle est ordinairement refoulée peu à peu vers le milieu par la croissance rapide de la portion du plan qui provient des segments postérieurs". Les figures citées dans ce passage ne sont pas les seules qui montrent la situation

latérale du prothalle; elle est aussi évidente dans la fig. 19, et surtout dans la fig. 23; au côté gauche, le filament celluleux se distingue encore très nettement.

M. Pedersen rapporte que, chez l'*Aspidium Filix mas*, le développement du plan celluleux offre souvent cette anomalie, que la cellule du sommet éprouve d'abord des divisions répétées au même côté. Dans ce cas, par conséquent, le plan celluleux ne dérive pas non plus directement de la cellule du sommet, mais d'une des cellules filles, ce qui entraîne sa situation latérale. Cette conséquence ressort d'ailleurs encore plus clairement des figures de la Planche VIII de M. Pedersen; chez plusieurs, elle saute immédiatement aux yeux.

M. Pedersen mentionne aussi qu'il a rencontré *une fois* une rangée de cellules proembryonnaires qui se terminait en un poil.

Pour ce qui est maintenant de mes propres recherches, j'ai déjà, l'année dernière, observé très nettement, et fixé par le dessin, le développement latéral du plan celluleux chez de jeunes proembryons de *Scolopendrium officinarum* et d'*Asplenium crenulatum*. Dans ces cas, le filament celluleux était terminé par une cellule un peu effilée en pointe, et le plan celluleux ne pouvait se développer que par le moyen de cellules filles provenant des segments du filament situés au-dessous du sommet. La fig. 27 montre ce fait chez le *Scolopendrium officinarum*, et les fig. 28, 29 et 30 chez l'*Asplenium crenulatum*.

Pour pouvoir le constater aussi chez d'autres Polypodiacées, j'ai fait germer ensuite des spores de *Polypodium crassifolium*, de *Polystichum mucronatum* et de *Blechnum occidentale;* les figures 31 et 32, relatives à ces semis, montrent que, chez les Fougères qui viennent d'être nommées, il ne se forme pas non plus de plan celluleux au sommet du filament proembryonnaire, et que ce filament est ordinairement terminé par une cellule amincie en pointe.

Dans tous ces cas, la cellule apicale cunéiforme n'apparaît que plus tard (voir fig. 30), et le développement se fait par la croissance apicale des filaments celluleux qui proviennent des cellules du filament primitif.

Ces filaments celluleux s'appliquent en général complètement l'un contre l'autre, et la cellule apicale d'un pareil filament peut aussi être divisée en deux par une cloison longitudinale, de sorte qu'il se forme un petit plan celluleux. Plus tard, la production d'une cloison dirigée obliquement vient alors donner naissance à une cellule cunéiforme.

M. Pedersen, dans son Mémoire sur le prothalle de l'*Aspidium Filix mas*, mentionne une modification consistant en ce que la cellule apicale cunéiforme se divise par une cloison oblique qui ne coupe pas la précédente, mais lui est parallèle; la division de la cellule apicale serait donc monopodiale unilatérale. Il me semble, toutefois, que la plupart des figures relatives à ce cas peuvent être rapportées au mode de croissance que j'ai signalé tout à l'heure, et que par conséquent cette modification est seulement apparente.

Je crois avoir clairement établi, par ce qui précède, que la situation latérale du plan celluleux du filament proembryonnaire, tout en y étant moins prononcée que chez les Aneimia, existe pourtant aussi chez les Polypodiacées et les Cyathéacées.

Quant à un représentant de la pousse latérale normale, on ne le trouve pas dans ces deux groupes de Fougères.

Mais, sous ce rapport, l'histoire évolutive du prothalle des Hyménophyllacées, telle que nous l'a fait connaître M. Mettenius, est très instructive.

Chez ces plantes, d'après l'auteur que je viens de citer, tout le contenu de la spore est divisé avant la germination en 3 cellules, ou bien, comme dans le genre *Trichomanes*, 3 cellules sont séparées de la spore en 3 points périphériques.

Chacune de ces trois cellules peut se développer en un filament celluleux, mais ordinairement il n'y en a qu'une qui croisse énergiquement, tandis que les deux autres sont entravées dans leur évolution. Cette cellule unique se développe le plus souvent en un long filament, qui chez beaucoup d'espèces toutefois peut se transformer, par la division longitudinale d'un certain nombre de cellules successives, en un plan celluleux étroit et rubané (par exemple chez l'*Hymenophyllum elegans*.

Chez l'*H. tunbridgense*, M. Mettenius a aussi vu assez fréquemment, sur des proembryons obtenus par le semis direct des spores, un des trois rayons se transformer en une expansion plane, terminée au sommet par une cellule cunéiforme, qui produisait des segments alternativement à droite et à gauche. Les figures données par l'auteur (Pl. IV, fig. 33, 34 et 35) rappellent tout à fait les états jeunes du filament proembryonnaire chez les *Aneimia*, et le mode de croissance est aussi le même de part et d'autre.

Là s'arrêtent les recherches en ce qui concerne le genre *Hymenophyllum*, mais, avec le genre *Trichomanes*, nous faisons encore un pas de plus.

A la page 493, l'auteur dit que les expansions foliacées du proembryon du *Trichomanes incisum* sont *toujours* attachées *latéralement* aux filaments confervoïdes, à l'extrémité d'un rameau ordinairement unicellulaire, rarement pluricellulaire, et que ces proembryons aplatis présentent le plus souvent une croissance limitée.

Plus loin (p. 494), il nous apprend que les cellules marginales de ces expansions foliacées peuvent donner naissance à des racines capillaires et à de nouvelles pousses, et que ces pousses sont ou bien des filaments confervoïdes analogues aux filaments du prothalle, ou bien, quoique plus rarement, de petites expansions foliacées.

De ces expansions plus petites, qui naissent à la base des grandes, M. Mettenius donne aussi des figures [1]). Bien qu'elles aient par rapport au plan celluleux une autre position que la pousse latérale normale dans le genre *Aneimia*, en ce que, au lieu de s'appliquer contre le plan, elles s'en tiennent plutôt écartées, il faut pourtant, à mon avis, les regarder comme identiques à celles des *Aneimia;* cette identité est encore confirmée par la circonstance que, d'après M. Mettenius [2]), c'étaient précisément ces petites expansions, développées à la base des grandes, qui produisaient des anthéridies à leur bord, lesquelles anthéridies

[1]) *l. c.*, Pl. V, fig. 1. *c* et *k*.

[2]) *l. c.*, p. 495.

étaient, autrement, surtout rassemblées sur les filaments et les pousses latérales confervoïdes, comme chez les *Aneimia*.

De même que chez les Hyménophyllacées, nous trouvons aussi de ces proembryons foliacés chez les Andréacées.

Suivant M. Kühn [1]), ils naissent d'une cellule sur le côté du protonéma, et ils peuvent se développer de différentes manières, soit par des cloisons inclinées alternativement à droite et à gauche, soit par des segments perpendiculaires à l'axe et qui ensuite se divisent par des cloisons longitudinales. Les cellules périphériques de ces expansions foliacées peuvent produire à leur tour, bien que cela s'observe rarement, des filaments ou des plans celluleux.

Des rapprochements du même genre se trouvent aussi chez d'autres Mousses, et l'on peut citer spécialement le protonéma auquel donne naissance la germination du *Tetraphis pellucida* [2]). Ici également, il se développe sur un proembryon filamenteux un plan celluleux, et à la base de celui-ci une pousse, qui toutefois a une signification beaucoup plus élevée que dans les cas précédents, attendu qu'elle est le rudiment d'un bourgeon de Mousse. On ignore si la pousse latérale foliacée provient d'une seule cellule déterminée. Chez les *Aneimia*, je n'ai jamais vu naître le plan celluleux d'une cellule unique; comme il a été dit ci-dessus, il y a toujours plusieurs cellules qui prennent part à sa formation.

Quant à la pousse latérale normale, elle tire constamment son origine d'une cellule unique. La question de savoir si cette pousse acquiert chez d'autres Schizéacées une valeur encore plus haute, est réservée à des recherches ultérieures. Mais, de ce qui précède, il résulte en tout cas qu'elle possède plus d'importance que le plan celluleux, qui se développe par croissance marginale.

Toujours la plupart des anthéridies, et quelquefois même la totalité, naissent sur cette pousse, et c'est d'elle aussi que dérive la formation du coussin celluleux, chargé d'archégones.

Je suis convaincu que de nouvelles recherches sur les Schizéacées,

---

[1]) Emil Kühn, *Zur Entwickelungsgesch. der Andreaceae*, dans: Schenk und Luerssen, *Mitth. aus der Botanik*, t. I, p. 11—12.

[2]) Voir Sachs, *Lehrb. d. Botanik*, 4e éd., p. 367, fig. 252.

les Hyménophyllacées (surtout en ce qui concerne le genre *Loxoma*), et peut-être aussi les Gleichéniacées, dont nous ne savons encore rien, avanceront beaucoup notre connaissance des rapports d'affinité qui existent entre les Mousses et les Fougères, et j'espère que le présent travail aura contribué un peu à préparer ce résultat.

HARLEM, juin 1875.

EXPLICATION DES FIGURES.

(Pl. XI, XII et XIII).

Dans toutes les figures les lettres ont la signification suivante:

a. sommet de la pousse latérale normale.
b. place ou naît le plan celluleux.
c. poil unicellulaire,
d. sommet du filament proembryonnaire primitif.
h. racine capillaire.
g. archégone,
m. anthéridie.
s. spore.

Fig. 1. *Aneimia longifolia.* Jeune filament germinatif et spore.

" 2 et 3. *Aneimia longifolia.* Filament germinatif un peu plus développé. Les cellules du filament sont divisées par des cloisons longitudinales. Dans les cellules filles se montrent aussi çà et là des cloisons radiales.

" 4. La cellule apicale du filament proembryonnaire s'est divisée par une cloison verticale en deux cellules apicales équivalentes.

" 5 et 6. La cellule apicale s'est divisée par une cloison oblique.

" 7 et 8. Le filament proembryonnaire se termine en une cellule apicale cunéiforme, qui produit des segments dans deux directions. Dans la fig. 7 la pousse latérale normale commence à se développer.

" 8*. Le même état chez l'*Aneimia fraxinifolia.*

" 8**. *Aneimia longifolia.* Le filament proembryonnaire ne se termine pas en une cellule apicale cunéiforme; en *b* le plan celluleux commence à se développer.

" 9. *Aneimia longifolia.* Développement plus avancé. Le sommet de la pousse latérale forme des segments par des cloisons perpendiculaires à l'axe longitudinal. Le segment *p* s'est déjà divisé par une cloison tangentielle.

" 10 et 11. *Aneimia Phyllitides.* Comme ci-dessus. Les segments de la pousse latérale normale se sont aussi divisés çà et là par des cloisons tangentielles.

Fig. 12. *Aneimia Phyllitides.* La pousse latérale normale se termine en une cellule apicale cunéiforme, qui produit des segments dans deux directions. Au côté libre, les segments se divisent régulièrement.

" 13. Prothalle de l'*Aneimia Phyllitides*, avec une pousse latérale fortement développée et couverte de nombreuses anthéridies.

" 14. Prothalle de l'*Aneimia longifolia.* Formation de la région apicale du coussin celluleux.

" 15. Prothalle de l'*Aneimia longifolia.* Formation des ailes latérales, par suite de laquelle la région apicale du coussin celluleux vient occuper le fond d'un sinus.

" 16. Prothalle mâle de l'*Aneimia Phyllitides*, très chargé d'anthéridies et de filaments celluleux anthéridifères.

" 17. Prothalle mâle de la même Fougère, où la formation du plan celluleux n'a pas eu lieu et où la pousse latérale s'est développée librement.

" 18. Probablement même signification que celle de la fig. 17.

" 19. Filament proembryonnaire avec pousses latérales filamenteuses ramifiées, qui sont couvertes d'anthéridies.

" 20—26. Anthéridies de l'*Aneimia Phyllitides: st.* cellule pédicellaire; *cw.* cellule interne hémispherique, entourée par la cellule externe campanulée; *dw.* paroi de la cellule operculaire.

" 20. Anthéridie jeune. Tant dans la cellule centrale que dans la cellule externe on voit un noyau. La cellule operculaire n'est pas encore formée.

" 21. Etat développé.

" 22, 23 et 25, montrant la division régulière de la cellule centrale.

" 23. La paroi de la cellule operculaire ne touche la paroi de la cellule centrale que par un petit nombre de points.

" 24. Anthéridie anomale. La paroi de la cellule operculaire n'a aucun contact avec la paroi de la cellule centrale.

" 25. Anthéridie anomale, avec cellule operculaire à deux parois, dont l'une seulement est en contact avec la paroi de la cellule centrale.

" 26. Jeune anthéridie, vue d'en haut. La cellule centrale s'est divisée par deux cloisons longitudinales perpendiculaires entre elles.

" 27. *Scolopendrium officinarum.* Jeune filament germinatif; les cellules situées sous le sommet se développent en filaments celluleux.

" 28 et 29, représentant la même chose chez l'*Asplenium crenulatum*.

" 30. *Asplenium crenulatum.* Prothalle un peu plus développé, situé latéralement; en *b* il s'est formé une cellule apicale cunéiforme.

" 31. *Polystichum mucronatum.* Jeune filament germinatif, de même signification qui celui de la fig. 27.

" 32. Jeune prothalle du *Blechnum occidentale*, à un état un peu plus avancé que ceux des fig. 27, 28, 29 et 31

LE

SYSTÈME ÉEMIEN,

PAR

P. HARTING.

Dans le courant des trois dernières années, il a été foré un assez grand nombre de puits dans la vallée où coulent l'Eem et les petits ruisseaux qui s'y déchargent, et ces travaux ont non-seulement fait mieux connaître la composition de ce sol, mais ont aussi éclairé d'une manière remarquable la nature des terrains sur lesquels repose la ville d'Amsterdam.

Ces forages ont été entrepris avec l'espoir de trouver dans une nappe aquifère plus profonde une bonne eau potable, et cet espoir a été effectivement réalisé de la façon la plus complète.

La première des opérations de ce genre a consisté dans l'enfoncement d'un tube Norton sur la campagne de Heiligenberg, propriété et séjour d'été du baron de Hardenbroek. Cette campagne se trouve à environ une demi-lieue à l'est d'Amersfoort. Lorsque le tube eut été chassé dans le sol jusqu'à une certaine profondeur (au sujet de laquelle je ne possède pas de renseignements précis), l'eau s'y éleva brusquement, avec force, et s'écoula par l'ouverture. Cet écoulement continue encore aujourd'hui.

Encouragé par ce succès, M. A. Croockewit fit exécuter, en mars 1873, un forage analogue dans son jardin, situé tout près d'Amersfoort, sur la chaussée d'Utrecht. Le terrain toutefois est ici plus élevé qu'à l'autre côté de la ville, et se trouve à 3 mètres

au-dessus du point où avait eu lieu le forage du Heiligenberg. Par suite de cette circonstance, l'eau qui monta dans le tube n'arriva pas jusqu'à l'embouchure et par conséquent ne s'écoula pas au dehors, comme dans le cas précédent, ce qui fit abandonner la tentative et refermer le puits, après que le tube eut été poussé jusqu'à la profondeur de 46 mètres. Cette tentative n'avait pourtant pas été entièrement infructueuse. On avait constaté, en effet, qu'à la profondeur de 15 mètres une couche d'argile assez épaisse avait été atteinte, et que, cette couche traversée, du sable grossier ou sable mouvant, s'étendant jusqu'à la profondeur de 20 mètres, avait fourni de l'eau, qui montait vivement dans le tube, sans toutefois, ainsi qu'il a été dit, parvenir jusqu'au sommet. A ce sable grossier succéda, jusqu'à la profondeur de 43,5 mètres, du sable fin, jaune. Une seconde couche d'argile ou de limon, d'environ $1^{m},5$ d'épaisseur, fut alors rencontrée, et au-dessous de celle-ci on trouva de nouveau le même sable fin et jaune.

M. Croockewit a eu la bonté de me céder, pour être soumis à l'examen, les échantillons recueillis dans ce forage. J'y reviendrai plus loin.

Appuyé sur l'expérience acquise dans ces premières opérations, M. Paul A. Huët, directeur d'une brasserie de bière de Bavière, alors en construction et aujourd'hui en activité, résolut de forer, sur le terrain de cet établissement, un puits notablement plus large.

Ce travail se fit en juin 1873. Lorsque la sonde eut pénétré jusqu'à la profondeur de 13 mètres au-dessous de la surface du sol, on atteignit une couche d'argile d'environ 3 mètres d'épaisseur, puis, après que celle-ci eut été percée, une couche de sable contenant des coquilles et des fragments de coquilles, à laquelle succéda une couche de sable mouvant à gros grains. De cette dernière, c'est-à-dire d'une profondeur de 16 mètres, l'eau s'éleva avec force dans le puits, et comme cette eau se montra d'une qualité excellente et qu'elle affluait en abondance, le but était atteint.

Suivant une communication de M. Huet, le niveau de l'eau dans le nouveau puits était, pendant les premiers jours après le

forage, supérieur de $1^m,275$ à celui d'un puits d'infiltration voisin, d'où l'on n'avait plus tiré d'eau depuis plusieurs semaines. Ce fait, joint à celui indiqué plus haut relativement au puits Norton du Heiligenberg, où l'eau déborde, prouve que l'eau qui s'élève de la nappe aquifère existant sous l'argile est soumise à une pression assez considérable; elle doit par conséquent provenir des collines diluviennes situées à l'ouest et au sud-ouest de la vallée de l'Eem, collines dont la plus proche est la montagne d'Amersfoort, qui n'est guère éloignée de la ville de plus d'un quart de lieue, et qui s'élève à une hauteur de 49 mètres au-dessus de A. P. (zéro de l'échelle d'Amsterdam).

Le résultat favorable obtenu à la brasserie décida M. A. Croockewit à faire forer, à ses frais, trois puits semblables dans la ville même. A ces puits, deux autres ont encore été ajoutés l'année dernière. Tous donnent de l'eau excellente, et en très grande quantité. M. Menalda van Schouwenburg n'a trouvé dans un litre de cette eau que 0,129 gr. de matières solides, parmi lesquelles il n'y avait que des traces de matières organiques. Le débit des pompes placées sur les tubes des puits, tubes larges de 30 centimètres, s'élève, ou du moins s'élevait au début, à 35 litres par minute, sans qu'il fût possible de les affranchir.

Pendant le forage de ces puits établis en ville, on a eu soin de recueiller des échantillons des terrains traversés, et ces échantillons ont été déposés dans une des salles de l'École moyenne, où M. Menalda van Schouwenburg m'a fourni l'occasion de les étudier.

Dans le courant de l'année dernière, un puits Norton a aussi été foré avec succès par M. W. H. de Beaufort, sur l'une des fermes appartenant à sa campagne de Treek, située à environ une lieue d'Amersfoort. L'emplacement touche à la bruyère de Leusden, et à une petite tourbière qui figure aussi sur la carte de l'Etat-major. M. Huët, qui m'a donné les premiers renseignements à ce sujet, y ajoute encore ce qui suit:

„Le tube est large de deux pouces anglais, c'est-à-dire d'environ 5 centimètres; on en a enfoncé une longueur totale de

16 mètres, dont probablement 1m,2 au-dessous de la face inférieure de la couche d'argile, épaisse d'environ 3 mètres. L'eau est soulevée jusqu'à 90 centimètres au-dessus de la surface du sol, et le produit total est d'environ 13000 litres dans les vingt-quatre heures, lorsque le tube est coupé à ras de terre. La différence entre le niveau le plus élevé, à 90 centimètres au-dessus du sol, et le niveau du puits d'infiltration dans lequel a été établi le tube, atteint 2,7 mètres. J'en conclus que le terrain se trouve tout au plus à 3 mètres au-dessus de A. P."

M. Huët m'a en outre envoyé un petit échantillon de la couche d'argile traversée et du sable coquiller situé au-dessous. J'ai pu me convaincre ainsi que les couches en question s'accordent entièrement, par leurs caractères essentiels, avec celles d'Amersfoort.

Un puits Norton a également été établi à Barneveld, pour le compte du département local de la Société *Tot Nut van 't Algemeen.* Le Secrétaire de ce département, M. Andreae Mengers, a bien voulu, sur la demande que je lui en avais faite, me communiquer des échantillons des terrains rencontrés dans ce forage. L'étude de ces échantillons montre que la composition du sol à Barneveld est au fond la même qu'à l'intérieur et autour de la ville d'Amersfoort.

Enfin, un forage Norton a encore eu lieu sur la campagne de Vanenburg, propriété du baron de Pallandt, située dans la commune de Putten, à quelques minutes de distance du Zuyderzée. Des renseignements au sujet de ce travail m'ont été fournis, avec la plus grande obligeance, par M. de Pallandt; mais, aucune des matières rapportées à la surface n'ayant été conservée, je n'ai pas eu l'occasion de me livrer à un examen personnel. Toutefois, les détails que j'ai reçus permettent de conclure, avec un haut degré de probabilité, que la nature des couches, l'ordre de leur succession et les fossiles sont encore les mêmes à Vanenburg qu'à Amersfoort. Ces derniers seulement se trouvaient à une profondeur notablement plus grande. Lorsque le forage eut pénétré dans le sable coquiller, c'est-à-dire ici à une profondeur de 30 mètres, l'eau jaillit hors du tube, en s'élevant

à un pied au-dessus du sol. De même que dans les autres puits, l'eau se trouve donc ici sous une pression assez forte.

Je regarde comme superflu de donner séparément le détail de toutes les couches qui ont été rencontrées dans chacun des puits à Amersfoort. Avec de légères différences de profondeur, indubitablement dues en partie aux différences de niveau de la surface du sol lui-même, on a traversé partout les mêmes couches. Il sera donc suffisant de communiquer ici la série des assises trouvée dans un de ces puits, à savoir celui de la Hellestraat, près du cimetière.

Profondeur.		
2,7	mètres.	Sable quartzeux fin.
3,6	„	Le même.
5,4	„	Sable grossier, avec cailloux quartzeux, comme dans le gros sable de rivière. Première nappe aquifère ou nappe d'infiltration.
6,3	„	Sable fin.
8,1	„	Sable un peu plus gros, jaunâtre, ferrugineux.
9,0	„	Le même, avec débris de plantes humifiées.
9,9	„	Sable pareil à celui trouvé à $8^{m},1$.
11,0	„	Tourbe.
12,6	„	Tourbe.
12,8	„	Argile fluviatile noirâtre, avec fragments de tourbe. Pas d'effervescence par les acides, aucune trace d'organismes marins.
13,0	„	Argile marine bleuâtre, composée de grains détritiques fins et anguleux, faisant effervescence avec les acides. Nombreux pisoferrites, pas de foraminifères, quelques rares tests d'un petit Coscinodiscus et fragments de spicules d'éponges, non déterminables d'une manière plus précise.
16,8	„	La même argile bleuâtre.
17,0	„	Sable argileux, renfermant des coquilles. *Nassa reticulata*, *Littorina littorea*, *Cerithium lima*, *Ostrea edulis*, *Mytilus edulis*, *Cardium edule*, *Venus rotundata*, *Trigonella plana*, *Mactra solida*.

17,2 mètres. Sable plus gros, contenant beaucoup de débris de coquilles et des cailloux roulés. Parmi ceux-ci, fragments de granite à feldspath rouge, quartz blanc et mica, ayant jusqu'à 5 centimètres de diamètre. Seconde nappe aquifère.

Dans les autres puits d'Amersfoort, les couches présentent à peu près la même composition et la même épaisseur relative. De légères différences s'observent pourtant. C'est ainsi que le sable à 4 ou 5 mètres de profondeur est chargé de débris tourbeux dans quelques puits, et non dans d'autres. De la couche tourbeuse proprement dite, on a aussi extrait des fragments de bois dans quelques puits, tandis que d'autres n'en ont pas fourni. Dans le forage du puits situé le plus à l'est, celui qui se trouve dans le jardin de M. Croockewit, on ne paraît pas avoir rencontré de tourbe. En revanche, on a trouvé en cet endroit, à peu de distance au-dessous de la surface (0,6 m.), un banc de fer limoneux d'environ 1 mètre d'épaisseur. Ces variations locales sont de peu d'importance.

A Barneveld, la différence principale que le forage a fait connaître, c'est que la face supérieure de la couche argileuse est atteinte seulement à la profondeur de 2 mètres, et celle de la couche sous-jacente, le sable à coquilles fossiles, seulement à 24 mètres.

A Vanenburg, les deux couches sont situées encore plus profondément; l'assise argileuse, qui a ici près de 4 mètres d'épaisseur, commence à la profondeur d'environ 26 mètres, et le sable fossilifère, ainsi qu'il a déjà été dit, à la profondeur de 30 mètres.

Il paraît, d'après cela, que la surface de ces deux couches s'abaisse vers l'est et vers le nord. Quant à la grandeur de leur inclinaison, toutefois, il est imposible de rien décider avant de connaître la hauteur du sol au-dessus de A. P.

De ce qui a été dit concernant les points où les forages ont été exécutés, il résulte que ces points sont compris dans le quadrilatère Amersfoort, Treek, Barneveld, Vanenburg. La surface de ce quadrilatère peut être évaluée à au moins 14000 hectares. Il est permis d'en conclure, avec beaucoup de probabilité, que

le sol entier de la vallée de l'Eem, ou de ce qu'on nomme ordinairement la vallée gueldroise, a partout une composition foncièrement semblable. A la couche superficielle, consistant en sable argileux avec humus, succèdent des couches composées en partie de sable fin, enlevé par le vent aux collines voisines, et en partie de sable fluviatile plus grossier. A Amersfoort, ce sable repose, à la profondeur de 11 — 13 mètres, sur une couche de tourbe épaisse de 2 — 3 mètres. Cette couche tourbeuse n'est toutefois que locale. Dans le jardin de M. Croockewit, situé à l'est et au voisinage immédiat de la ville, on ne l'a pas rencontrée. Il n'est pas à ma connaissance qu'elle ait été trouvée au Treek. A Barneveld elle n'existe pas. Sous la tourbe, ou, lorsque celle-ci manque, immédiatement sous le sable fluviatile, se trouve la couche argileuse, d'une épaisseur de 2 à 4 mètres. La partie supérieure de cette couche d'argile offre les caractères d'un dépôt formé dans l'eau douce, la partie inférieure, plus épaisse, ceux d'un sédiment marin. Cette argile repose sur du sable argileux, rempli de coquilles de mollusques marins, tant gastéropodes que lamellibranches. Cette couche fossilifère n'a à Amersfoort, au Treek et à Barneveld qu'une faible épaisseur. Mais à Vanenburg, d'après ce que m'a appris M. de Pallandt, elle paraît atteindre une puissance plus grande. Au-dessous de la couche coquillère vient du sable, que tous ses caractères dénotent appartenir au même sable diluvien avec cailloux erratiques, dont sont formés les terrains situés à l'est et à l'ouest de la vallée de l'Eem. On y trouve notamment d'assez gros fragments de granite rouge, tout à fait semblable à celui de certains blocs erratiques disséminés sur les bruyères voisines. Les fossiles manquent entièrement dans ce sable, et les acides ne produisent pas d'effervescence avec lui. Bien que le forage n'y ait été poussé à une profondeur un peu considérable (46 mètres) que sur un seul des points indiqués (le jardin de M. Croockewit), on est pourtant fondé à admettre que ce sable, dont l'assise supérieure, à gros grains, fournit l'eau qui alimente les puits, n'est autre chose que le prolongement de la couche de sable diluvien qui s'étend à l'est et à l'ouest de la vallée de l'Eem

et s'y élève en collines. Le limon qu'on y a trouvé à la profondeur de 43,5 mètres ne fait pas effervescence avec les acides, et tous ses caractères portent à le regarder comme identique avec le limon diluvien qu'on rencontre aussi çà et là dans nos landes, à des profondeurs variables.

De tout ce qui précède, on peut conclure que l'emplacement occupé aujourd'hui par les terrains de la vallée de l'Eem a été couvert par la mer durant la période diluvienne ou quaternaire. Dans cette mer débouchait un bras du Rhin, l'Eem actuel, qui y a formé un delta.

Si cette hypothèse est conforme à la vérité, il suit aussi que, depuis le commencement de cette formation d'un delta, plusieurs mollusques, qui vivaient alors en grand nombre dans la mer en question, ont cessé de faire partie de notre faune marine. Cela s'applique spécialement au *Cerithium lima* et à la *Venus rotundata*. Les autres espèces énumérées ci-dessus sont encore représentées aujourd'hui dans la mer qui baigne nos côtes, mais ces deux espèces n'y existent plus. Par contre, ce sont précisément ces deux espèces que les forages de la vallée de l'Eem ont amenées au jour en plus grande abondance. Du petit *Cerithium lima* [1]) il ne serait pas difficile de recueillir des centaines d'exemplaires dans le sable retiré des puits. La *Venus rotundata* (qui doit être rapportée au sous-genre *Tapes*) s'y montre en spécimens de toutes tailles, entre 2 et 6 centimètres de longueur, fait qui, joint à l'état d'intégrité d'un grand nombre des valves trouvées, prouve que les animaux ont vécu sur ou tout près de la place où leurs coquilles ont été découvertes.

---

[1]) Il me reste encore quelques doutes au sujet de l'identité de l'espèce désignée ici sous ce nom avec le *Cerithium lima* Brug. vivant. Celui-ci est, en général, notablement plus grand, et la bouche de la coquille a aussi une forme un peu différente, comme me l'a appris une comparaison attentive des échantillons fossiles avec les spécimens de la Méditerranée que renferme le musée du Jardin zoologique d'Amsterdam. Provisoirement, toutefois, je conserverai à la forme fossile le nom indiqué. Mais, pour mettre tout le monde en état de reconnaître facilement l'espèce, si elle venait à être retrouvée sur d'autres points de notre pays, j'en donne ici la figure en grandeur naturelle, Pl. XIII fig. 1 et 2 A. et agrandie en B.

La comparaison des coquilles fossiles de la vallée de l'Eem avec celles que j'ai trouvées autrefois dans le sol d'Amsterdam [1]), fait connaître ce fait intéressant, que toutes les espèces observées dans la vallée de l'Eem existent aussi dans la couche de sable, épaisse de 7 à 17 mètres, qui, sous la ville d'Amsterdam, commence à des profondeurs de 18,3 à 22,8 mètres. Bien que plusieurs des espèces d'Amsterdam n'aient pas encore été retrouvées dans la vallée de l'Eem, la concordance est pourtant si grande, qu'il est difficile de douter que les deux formations appartiennent à la même époque; il est probable qu'elles font une seule couche continue. Ce qui est surtout caractéristique dans les deux cas, c'est la présence du *Cerithium lima* et de la *Venus rotundata*, qui ne font plus partie de notre faune. La formation dont il s'agit, située dans un sol d'alluvion, au-dessus du diluvium, ne peut être rapportée à l'un des systèmes pliocènes de Dumont. On est donc en droit de la désigner sous un nom particulier, celui de *système éemien*.

Les résultats de ces recherches font aussi faire un nouveau pas vers la solution complète du problème concernant la connexion des couches trouvées sous Amsterdam avec celles qu'on observe dans les parties du pays situées au sud de cette ville. On pouvait, en effet, conserver encore des doutes sur la question de savoir si la puissante couche de sable, qui à partir de 51 à 56 mètres au-dessous de A. P. s'étend jusqu'à la plus grande profondeur atteinte (environ 173 mètres au-dessous de A. P.), est réellement la continuation sous-marine du sable des terrains diluviens qui s'élèvent au sud. Mon hypothèse antérieure, qu'à partir des hauteurs de Zeist le diluvium se prolongeait sous l'alluvium des environs d'Utrecht, et de là, en s'abaissant toujours, jusqu'à Amsterdam, où on le retrouvait à une profondeur considérable, recouvert par une série de couches alluviennes, cette hypothèse, — ainsi que je l'ai exposé dans une occasion précédente (*Versl. en Meded.* 1872, t. VI, p. 181), — était devenue insoutenable depuis que les forages profonds, exécutés à Utrecht dans

[1]) *De Bodem onder Amsterdam*, *dans Verh. der eerste klasse van het Kon. Ned. Instituut*, 1852, 3me série, T. V.

les dernières années, avaient montré qu'il n'y a aucune preuve d'une pareille continuation. Grâce à l'étude du sol de la vallée de l'Eem, ce point est maintenant éclairci. Dans cette vallée, l'assise à coquilles marines repose immédiatement sur le sable diluvien à cailloux erratiques. A Amsterdam, entre les assises correspondantes et la couche de sable, il existe encore quatre couches (VIII: marne argileuse dure, IX: argile à diatomées, X: marne limoneuse, XI: marne argileuse compacte), qui ont ensemble une épaisseur d'environ 15 à 26 mètres. Cela prouve seulement que, à l'époque où commençait la formation du delta de l'Eem, la mer, à l'endroit où maintenant se trouve la ville d'Amsterdam, était plus profonde d'une quantité à peu près égale à cette épaisseur, et que la vase charriée dans la mer par l'Eem était d'abord entraînée au loin et ne se déposait qu'à une grande distance de l'embouchure. Quant à savoir si ces couches intercalées doivent être attribuées à la période diluvienne ou à la période alluvienne, c'est une question passablement indifférente, depuis que l'on sait que ces deux périodes ne sont pas séparées par des limites tranchées, mais passent insensiblement l'une à l'autre.

Nos observations ayant établi, avec beaucoup de probabilité, que les couches du système éemien s'étendent jusqu'à la lisière du Zuyderzée et se retrouvent ensuite sous la Nord-Hollande [1]), il y a de fortes raisons pour admettre que ces mêmes couches exis-

---

[1]) Il y a lieu de penser que les couches du système éemien se prolongent à travers toute cette province. Cette présomption est fortifiée par le fait suivant. Me trouvant dernièrement dans l'île de Texel, je vis à l'Oude Schild plusieurs grands tas de coquillages, amenés là par des pêcheurs qui les avaient extraits de la mer au sud-ouest de la côte texélienne Ces tas se composaient des espèces littorales ordinaires, certainement pour plus de 90 pour cent du *Cardium edule*, et la plupart de ces coquilles étaient entières et complétement intactes. Or, parmi elles, je trouvai une valve qui portait les marques d'une très forte usure. En tant qu'on puisse encore en juger, je crois pouvoir la regarder comme provenant de la *Venus* (*Tapes*) *rotundata*, Comme l'eau au sud de Texel a jusqu'à 40 mètres de profondeur, il serait très possible que la valve en question fût originaire d'une couche de coquilles fossiles formant en cet endroit le fond de la mer, d'où elle aurait été arrachée par le choc des vagues.

tent aussi sur les points intermédiaires, dans le Zuyderzée. S'il en est ainsi, le résultat de ces recherches offre de l'intérêt non-seulement pour l'histoire géologique du pays, mais aussi au point de vue de la réussite du projet d'assèchement du Zuyderzée, au moins dans sa partie sud-ouest.

Si, en effet, le sable diluvien du Gooiland et de la lisière septentrionale du Veluwe se prolongeait simplement sous le Zuyderzée, et que ce dépôt arénacé eût une puissance comparable, par exemple, à celle qu'il présente à Zeist, où la sonde a pénétré jusqu'à la profondeur de 140 mètres sans rencontrer autre chose que du sable, les terres conquises sur la mer seraient très peu fertiles. Les engrais qu'on leur donnerait se perdraient à l'état dissous dans les profondeurs du sol, sans aucun profit pour la végétation.

Mais, de la manière dont les choses se présentent maintenant, on peut espérer: premièrement, que la bouche jadis très large de l'Eem a versé dans la mer une grande quantité de vase, qui, jointe à la vase de l'IJssel, aura pu former une couche argileuse assez épaisse; et, secondement, que dans la profondeur du sol nouveau il existera aussi, tout comme dans la vallée de l'Eem, une couche d'argile capable de retenir les eaux descendues des hauteurs et répandues dans le sable diluvien situé au-dessous; on aurait alors la chance, une fois cette couche traversée, de trouver là aussi une bonne eau potable, au moins jusqu'à une certaine distance de la côte actuelle.

Si l'âge du système éemien n'est pas encore fixé avec toute la précision désirable, il est clair, en tout cas, qu'il est notablement plus jeune que le dernier des systèmes tertiaires de la Belgique, auquel Dumont a donné le nom de système scaldisien, parce qu'il se montre aux bords de l'Escaut, près d'Anvers. Il est encore plus ou moins incertain si la formation marine que j'ai trouvée à la profondeur de 120 mètres sous la ville de Gorinchem, et qui se continue au moins 60 mètres plus bas, doit être rapportée à ce système scaldisien [1]). Par contre, il est maintenant hors de doute

[1]) Voir à ce sujet: *De bodem van Gorinchem*, dans *Verh. uitgegeven door de Commissie voor de Geol. Kaart*, t. II, p. 104, et Staring, *De Bodem van Nederland*, t. II, p. 131 et 161.

que ce système existe à une profondeur considérable sous la ville d'Utrecht. J'ai reconnu le fait par l'examen des échantillons de terrains qui ont été rapportés à la surface dans le forage exécuté sur la place de Vreeburg, et par l'étude des nombreuses coquilles (*Turritella triplicata*, *Natica crassa*, *Natica helicina*, *Buccinum elegans*, *Buccinum elongatum*, *Buccinum labiosum*, *Fusus contrarius*, *Fusus corneus*, *Nassa reticulata*, *Pleurosoma semimarginatus*, *Cyprina islandica*, *Corbula planulata*, *Nucula margaritacea*, *Cardium edule*, *Mya arenaria*, *Tellina Benedenii*, *Tellina solidula*, *Tellina fabula*, *Lucina antiquata*, *Mytilus edulis*, *Astarte plana*, *Astarte Galeottii*, *Pecten opercularis*, *Pecten reconditus*, etc.) trouvées dans les couches qui commencent, en ce point, à la profondeur de 242 mètres.

Un grand nombre des espèces rencontrées dans cette localité sont les mêmes que celles qui existent dans le terrain d'Anvers et dans le terrain synchrone anglais, le *crag*. Plus tard, lorsque mon étude sera complète, je compte revenir là-dessus. Ici je note seulement que, des coquilles caractéristiques pour le système éemien, on ne trouve aucune trace à Utrecht. Le sol y est donc, quant à sa formation, bien distinct de celui de la vallée de l'Eem et de celui d'Amsterdam.

Il n'est pas improbable, toutefois, qu'en faisant pénétrer la sonde à une profondeur plus grande dans la vallée de l'Eem, on finirait par atteindre la même couche à coquilles qui s'étend sous la ville d'Utrecht. On peut même conjecturer que le puits foré sur la bruyère de Zeist est descendu jusque-là, et que le fragment de coquille, d'ailleurs très imparfait, qui a été trouvé à 161 mètres de profondeur, et qui à fait penser à un *Corbula* [1]), indique la présence de cette couche. La chose est toutefois encore très incertaine, et ne pourra être vérifiée que lorsque de nouveaux forages profonds, dans cette même contrée, fourniront l'occasion de nouvelles recherches.

---

[1]) Voir: Staring, *De Bodem van Nederland*, t. II, p. 129.

SUR LES RELATIONS

ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

ET LA

CONSTITUTION CHIMIQUE,

PAR

J. A. ROORDA SMIT.

Dans les derniers temps on s'est appliqué de plus en plus à chercher des connexions entre les propriétés physiques des corps et leur constitution chimique. C'est ainsi que M. van 't Hoff, dans un opuscule intitulé : *La chimie dans l'espace*, a considéré la constitution des matières dans l'espace à trois dimensions, et a trouvé une relation remarquable entre la constitution chimique et le pouvoir d'agir sur la lumière polarisée. M. Spring a signalé une liaison entre les formes cristallines et la valence des atomes constituants des combinaisons chimiques [1]).

Qu'il me soit permis de présenter, de mon côté, quelques remarques ayant trait surtout aux combinaisons inorganiques, et par lesquelles je crois pouvoir rendre compte de différentes isoméries, allotropies, etc., qui n'ont pas encore été expliquées jusqu'ici. Je pense que les propriétés tant physiques que chimiques des combinaisons ne dépendent pas seulement de la constitution chimique de celles-ci, telle qu'on l'admet aujourd'hui, mais que la *grandeur moléculaire vraie* et la constitution corrélative, lesquelles ne sont encore connues ni l'une ni l'autre, exercent une grande influence sur les deux sortes de propriétés.

---

[1]) *Ann. de la Soc. géol. de Belgique*, t. II.

I.

Les molécules des éléments à l'état de vapeur sont ordinairement composées de deux atomes unis entre eux chimiquement. On admet que ces atomes sont liés l'un à l'autre par toutes les atomicités disponibles, par ex., H — H, S = S, N ≡ N, etc.

L'autre facteur de cette attraction chimique est l'énergie chimique qui existe entre deux pareils atomes. Cette énergie peut être plus ou moins grande; elle dépend 1° de la nature des atomes chimiques, 2° de la température, etc.

Tandis, en effet, qu'il est difficile de faire dissocier une molécule H_2 en deux molécules H, une semblable dissociation est facile à effectuer pour les molécules Zn_2, Cd_2 et Hg_2. C'est la détermination de la densité des vapeurs de ces éléments qui nous y fait admettre la présence de molécules Zn, Cd et Hg, les molécules Zn_2, Cd_2 et Hg_2 paraissant pouvoir difficilement exister à l'état de vapeur.

Ainsi que nous l'apprennent les déterminations de la densité des vapeurs de P et de As, la molécule de vapeur de ces matières est composée de *quatre* atomes. On n'a pas encore réussi à dissocier ces molécules P_4 et As_4 en 2 molécules P_2 et As_2, et celles-ci à leur tour en 4 P et 4 As; mais il est probable qu'on y parviendra plus tard, lorsque nous pourrons disposer de températures plus élevées.

L'exemple du phosphore et de l'arsenic prouve que, à des températures relativement basses, il peut exister une attraction entre des molécules saturées M_2 et M_2, de sorte qu'à ces températures la grandeur moléculaire doit être représentée par M_4, c'est-à-dire par M_2 — M_2, ces dernières molécules étant unies chimiquement entre elles.

Cette polymérisation peut encore aller plus loin, comme le montrent les résultats obtenus pour la densité de la vapeur du soufre. A une température peu élevée, la molécule de vapeur de cet élément est composée de *six* atomes; cette molécule S_6 se sépare en 3 S_2 à une température plus haute.

Ici il y a donc six atomes de soufre unis chimiquement l'un à l'autre, et *la molécule* S_6 *est un polymère de la molécule* S_2. Personne ne mettra en doute que l'attraction mutuelle entre ces six atomes ne soit de nature chimique.

De la chaleur est effectivement fixée pendant la dissociation $S_6 = 3\,S_2$, et cette même quantité de chaleur doit devenir libre dans la transformation $3\,S_2 = S_6$. L'énergie interne de la combinaison S_6 est donc mesurée par la quantité de chaleur qui se dégage lors du passage de $3\,S_2$ à S_6, ou qui est absorbée lorsque se produit la conversion opposée. A cela il faut probablement ajouter la chaleur qui est mise en liberté par la formation $S + S = S_2$, attendu que dans la formation de S_6 nous ne pouvons porter en compte que les quantités de chaleur $S_2 + S_2 + S_2$.

(L'énergie qui existe dans des molécules M_2 doit, en général, pouvoir être mesurée par la chaleur qui se dégage lors de la réaction $M + M = M_2$, c'est-à-dire, lors du passage de l'état naissant à l'état de vapeur ordinaire. Pour les éléments tels que le chlore, qui sont dissociés par des actions lumineuses (insolation), la grandeur en question pourrait aussi être obtenue en mesurant la chaleur qu'un poids déterminé de ces éléments, l'insolation ou dissociation étant supposée complète, met en liberté lors du retour à l'état ordinaire).

De ce qui précède, nous pouvons déjà conclure:

1° Que les molécules des éléments à l'état gazeux peuvent être polymères l'une de l'autre;

2° Que des molécules saturées chimiquement et équivalentes entre elles peuvent contracter l'une avec l'autre une union chimique.

Nous pouvons donc appeler le soufre à l'état S_6 une combinaison moléculaire gazeuse, puisqu'ici trois molécules S_2, *en apparence saturées*, se sont combinées entre elles.

Sous aucun rapport, en effet, la qualité susdite ne saurait être refusée au soufre S_6; il constitue une combinaison chimique bien définie, qui, de même que toutes les autres, n'existe qu'entre des limites déterminées de température, et qui par sa formation

et ses propriétés répond entièrement à la définition ordinaire d'une *combinaison*.

Comme le passage de l'état gazeux à l'état liquide donne lieu à un dégagement de chaleur, et comme nous venons de voir que les molécules gazeuses, à des températures peu élevées, peuvent être composées de plus de deux atomes, il devient probable que, lors de la condensation des gaz en liquides, il s'établit entre les molécules gazeuses une attraction chimique, en vertu de laquelle plusieurs de ces molécules gazeuses s'unissent en une molécule liquide.

La molécule liquide d'un élément ne peut donc pas être représentée par le signe M_2, mais doit être écrite $m(M_2)$, symbole où m a une valeur jusqu'ici inconnue.

Les propriétés physiques des éléments liquides étant très différentes de celles que ces mêmes éléments présentent à l'état gazeux, ces propriétés ne peuvent être caractéristiques que pour la molécule liquide.

Les propriétés chimiques de la molécule peuvent également différer beaucoup, suivant qu'on la fait agir à l'état gazeux ou à l'état liquide, et il est par suite indubitable que la vraie grandeur moléculaire exerce une influence marquée sur les réactions de la matière.

Enfin, de même qu'il y a polymérisation dans le passage de l'état gazeux à l'état liquide, il est probable que cela est aussi le cas dans le passage de l'état liquide à l'état cristallin.

Le fait que de la chaleur se dégage lorsqu'une matière liquide cristallise, et que réciproquement de la chaleur, dite chaleur latente de fusion, est absorbée dans la transformation inverse, peut être regardé comme une preuve suffisante de ce que nous venons de dire.

La molécule liquide étant représentée par $m(M_2)$, la molécule cristalline devra donc être $x\,m(M_2)$, c'est-à-dire un multiple.

Parmi les éléments, il y en a quelques-uns qui sont dimorphes ou, d'une manière générale, polymorphes. Ces phénomènes de polymorphisme des éléments sont compris sous la dénomination

commune d'*allotropie*. Quand, au contraire, des corps composés offrent des cas de polymorphisme, ces modifications sont dites *isomères*. Nous connaissons différents états allotropiques chez le soufre, le phosphore, le zinc, etc. Parmi les isoméries, je citerai celles de l'acide silicique (quartz dextrogyre et lévogyre, quartz amorphe, tridymite), de l'acide titanique (rutile, brookite, anatase), du carbonate de chaux (spath d'Islande, arragonite), du sulfate de nickel $NiSO_4 + 7$ aq. [quadratique, rhombique, monoclinique (Mitscherlich)], etc., etc.

La plupart des états allotropiques des éléments peuvent être convertis l'un dans l'autre, soit par des variations de température (phosphore blanc et rouge, soufre rhombique et monoclinique), soit par d'autres actions changeant l'équilibre moléculaire, telles, par exemple, que la rayure, qui fait passer à la température ordinaire le soufre monoclinique à la modification rhombique, transforme les cristaux rhombiques jaunes de l'iodure de mercure en cristaux quadratiques rouges, etc.

En général, ces changements sont effectués par des influences qui, chez d'autres combinaisons, ou bien ont pour résultat une dissociation, c'est-à-dire, un amoindrissement ou une division des molécules intégrantes (molécules de vapeur), ou bien provoquent un équilibre moléculaire différent de celui qui existait (isomérie géométrique).

Les exemples de matières dimorphes qui changent de forme cristalline par la chaleur ne sont pas difficiles à trouver; c'est ainsi que le soufre rhombique devient du soufre monoclinique quand on le chauffe, que l'arragonite passe à l'état de chaux carbonatée spathique, etc.

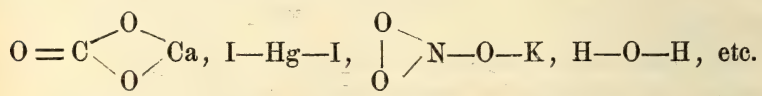
Ces phénomènes, désignés par Scheerer sous le nom de *paramorphie*, se laissent vraisemblablement expliquer le mieux soit par l'hypothèse d'une grandeur moléculaire différente pour chacune des formes cristallines incompatibles d'une même combinaison ou d'un même élément, soit en admettant qu'entre un même nombre d'atomes, formant ensemble une molécule, il peut exister des états d'équilibre différents, ce qui constitue alors l'isomérie géométrique. Ce dernier point de vue est celui de M. Wislicenus,

qui dit: „Les faits nous obligent à expliquer la dissemblance des molécules isomères de même formule constitutive par la différence de position de leurs atomes dans l'espace." Mais, à mon avis, il faut alors attribuer à beaucoup de combinaisons une grandeur moléculaire différente de celle qui est admise aujourd'hui, car je ne pense pas qu'on puisse raisonnablement supposer, entre les atomes d'une molécule telle que P_4, assez d'états d'équilibre différents pour expliquer toutes les modifications allotropiques du phosphore, du soufre, ou d'autres éléments.

Pour l'ozone, le second état allotropique de l'oxygène, l'idée d'un pareil changement a déjà été adoptée, et je crois que les autres cas d'allotropie sont entièrement analogues à celui-là.

Les états allotropiques du soufre ne me semblent pas pouvoir être expliqués si l'on ne donne que six atomes à la molécule de ce corps, et qu'on admette en même temps que les différentes formes qu'il est susceptible d'affecter sont dues à des groupements différents de ces six atomes dans l'espace (isomérie géométrique).

L'isomérie du spath calcaire et de l'arragonite, des iodures de mercure rhombique et quadratique, du nitre rhombique et du nitre hexagonal (Frankenheim), de l'eau hexagonale et de l'eau rhombique (Nordenskjöld), la transformation à la chaleur rouge de la gadolinite de Hitteroë en une modification isomérique, etc., sont des faits dont il me paraît également impossible de rendre un compte satisfaisant si l'on emploie pour les matières en question les formules de constitution actuelles:



Ces formules ne se prêtent pas à l'isomérie, même en se les représentant dans l'espace. Et pourtant, les modifications dont il s'agit doivent bien dûment être distinguées comme isomères, car il y a entre elles, quant à leurs propriétés, des différences souvent beaucoup plus grandes que celles qui existent entre beaucoup de combinaisons de la chimie organique universellement réputées

isomères, combinaisons dont toute la différence connue se réduit parfois à celle de leurs points de fusion.

Je pense que le seul moyen d'arriver à une explication de ces faits est de prendre une grandeur moléculaire autre que celle adoptée jusqu'ici, c'est-à-dire, d'admettre *que les molécules cristallines sont polymères des molécules de vapeur, et qu'un degré de polymérisation différent est la cause des phénomènes de dimorphisme et d'allotropie.*

Si nous voulons exprimer cette idée en formules, l'eau hexagonale devra être représentée par $m(H_2O)$, l'eau rhombique par $n(H_2O)$. Il n'est pas impossible que, dans cet exemple particulier, m et n soient égaux et que nous ayons affaire ici à un cas d'isomérie géométrique. Si m et n sont égaux, le point de fusion des deux modifications est peut-être aussi le même; si m et n ont des valeurs inégales, il est possible que le point de fusion de l'eau rhombique ne se trouve pas à 0°, mais à une température différente.

J'ignore si la température de fusion de cette modification rhombique a déjà été l'objet de recherches, mais j'espère avoir plus tard l'occasion de m'en occuper.

Pour le soufre, nous aurons, dans notre hypothèse, les grandeurs moléculaires suivantes :

S_2	$3(S_2)$	$m(S_2)$	$n(S_2)$	$p(S_2)$
		S. monoclin.	S. rhomb.	S. plastique, etc.

où m, n et p sont pour le moment encore inconnus.

Les équations pour le passage d'un état allotropique à l'autre deviennent alors :

$$m(S_2) = x[n(S_2)].$$

Si $x > 1$, il y a dissociation ou, en d'autres termes, la molécule devient plus petite; si $x < 1$, il y a polymérisation.

La transformation de l'arragonite en chaux carbonatée spathique et celle de l'iodure de mercure rhombique en iodure quadratique peuvent être représentées d'une manière analogue :

$$m(\mathrm{Ca\,C\,O_3}) = x[n(\mathrm{Ca\,C\,O_3})]$$

1 mol. d'arragonite — x mol. de chaux spath.

$$p(\mathrm{Hg\,I_2}) = x[q(\mathrm{Hg\,I_2})]$$

1 mol. d'iod. merc. rhomb. — x mol. d'iod. merc. quadr.

Ainsi que j'en ai fait la remarque ci-dessus, à l'occasion de l'eau, le dimorphisme et l'allotropie peuvent avoir pour cause, non-seulement un degré différent de polymérisation, mais aussi une isomérie géométrique; là, toutefois, où les transformations d'un état à l'autre sont accompagnées d'effets calorifiques ou dues à de pareils effets, il est probable que la polymérisation joue très souvent un rôle considérable.

En conséquence, je crois que, en ce qui concerne l'explication des phénomènes encore obscurs d'allotropie et d'isomèrie, on n'arrivera à un résultat utile que par des études conduites dans cette double direction: 1°. vers la connaissance de la vraie grandeur moléculaire, 2°. vers les conditions précises de l'isomérie géométrique.

II.

Il résulte de ce qui précède, que nous devons admettre un grand nombre de combinaisons moléculaires, provenant de l'union directe de m, n et p molécules gazeuses saturées et équivalentes entre elles. Les combinaisons moléculaires, que la chimie actuelle passe généralement sous silence, sont peut-être très importantes pour la recherche des relations qui existent entre la constitution chimique et les propriétés physiques des matières.

Si, en effet, nous pouvons encore concevoir S_6 comme une combinaison atomique, à savoir, comme:

cela n'est guère possible pour les combinaisons suivantes:

$m(H_2O)$	$n(H_2O)$	
hexagonal	rhombique	
$m(CaCO_3)$	$n(CaCO_3)$	
arragonite	chaux spathique	
$m(HgI_2)$	$n(HgI_2)$	
rhombique	quadratique	
$m(SiO_2)$	$n(SiO_2)$	$p(SiO_2)$
hexagonal	tridymite	amorphe
$m(TiO_2)$	$n(TiO_2)$	$p(TiO_2)$
rutile	brookite	anatase
$m(KNO_3)$	$n(KNO_3)$	
hexagonal (Frankenheim)	rhombique, etc.	

(Pour la facilité j'ai employé partout les coefficients m, n et p, mais je rappelle encore une fois qu'ils peuvent avoir, dans chacun de ces divers cas, une valeur différente).

En regardant H_2O, $CaCO_3$, SiO_2, TiO_2 comme des molécules chimiquement saturées, il faut donc admettre que ces molécules saturées conservent encore le pouvoir de s'attirer mutuellement, pour former des complexes moléculaires $m(H_2O)$, $n(H_2O)$, $m(CaCO_3)$, $n(CaCO_3)$, etc. Cette attraction mutuelle doit être de nature chimique, puisque chacune de ces combinaisons est bien caractérisée comme telle par ses propriétés, par une forme cristalline spéciale, un point de fusion défini, une dureté constante, etc. Les propriétés chimiques sont aussi bien prononcées; elles sont, par exemple, autres pour l'acide silicique cristallin que pour l'acide silicique amorphe, le premier résistant beaucoup mieux que le second à l'influence des agents chimiques, tels que la potasse, ce qui, à mon avis, ne peut tenir qu'à la diversité de grandeur moléculaire et à ce qu'il existe une énergie chimique plus grande entre les molécules intégrantes du quartz cristallin qu'entre celles de la silice amorphe. Un autre exemple, celui-là parmi les éléments, nous est fourni par le phosphore, car nous savons que le phosphore blanc et le phosphore rouge diffèrent beaucoup l'un de l'autre, non-seulement par leurs caractères physiques, mais aussi par leurs propriétés chimiques,

entre autres, par la manière dont ils se comportent envers l'oxygène, envers l'organisme animal, etc.

Je crois que rien ne s'oppose à ce que nous regardions les matières susdites comme des polymères différents des molécules gazeuses simples, ces polymères eux-mêmes étant alors des combinaisons chimiques bien définies.

Dans cette hypothèse, ce sont donc des *combinaisons moléculaires, formées de molécules égales et équivalentes entre elles.*

III.

Je viens de citer différentes combinaisons moléculaires où les molécules unies l'une à l'autre, les molécules constituantes, sont égales et équivalentes entre elles. Lorsque ces molécules cessent d'être égales, lorsque par exemple 2 (Na Fl) se combinent avec 2 ($Al\,Fl_3$), nous obtenons encore une combinaison moléculaire, mais qui se distingue de celles dont il a été question jusqu'ici, en ce que les molécules constituantes Na Fl et $Al\,Fl_3$ ne sont pas équivalentes entre elles.

Entre ces matières reconnues comme combinaisons moléculaires, telles que la cryolithe, le chlorure double de sodium et d'aluminium, etc., et certaines combinaisons atomiques, il n'existe pas de passage appréciable, ce qu'on voit le mieux en considérant les formules admises pour ces matières:

$$(Na_2Al_2)^{VIII}\,Cl_3 \qquad [(N\,H_4)_2\,Pt]^{VI}\,Cl_6$$
$$(Na_2Al_2)^{VIII}\,Fl_3 \qquad [(N\,H_4)_2\,Pt]^{IV}\,Cl_4$$
$$(Na_2Al_2)^{VIII}\,\overset{\prime\prime}{O}_4 \qquad [(N\,H_4)_2\,Pt]^{VI}\,O_3$$
$$(Na_2Al_2)^{VIII}\,(\overset{\prime\prime}{S}O_4)_4 \qquad [(N\,H_4)_2\,Pt]^{IV}\,O_2$$

Les deux premières combinaisons de chaque colonne sont dites combinaisons moléculaires, les deux dernières peuvent être rangées parmi les combinaisons atomiques.

L'aluminate de sodium, par exemple, peut être dérivé de l'hydrate $(Al_2O_2)''\,2\,HO$ et être écrit $(Al_2O_2)''\left\{\begin{matrix}O\,Na\\O\,Na\end{matrix}\right.$, tandis que l'alun anhydre se laisse représenter par:

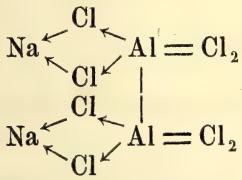
$$\begin{array}{l} SO_4 = Al - SO_4 - Na \\ \qquad\quad\ \ | \\ SO_4 = Al - SO_4 - Na. \end{array}$$

Il en est de même pour les deux platinates d'ammonium cités.

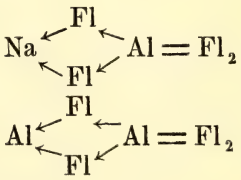
Mais, tandis que la substitution de O_4 par Cl_8 se fait très simplement dans la formule empirique, cette substitution devient difficile quand on emploie les formules de constitution.

Nous sommes alors réduits à admettre, ou bien que le sodium est uni par deux demi-valences à deux atomes de chlore, qui sont chacun saturés moitié par Al et moitié par Na, ou bien qu'il y a une attraction moléculaire entre 2 Na Fl et Al_2 Fl_6.

Dans la première de ces hypothèses, nous obtenons pour formules de structure:

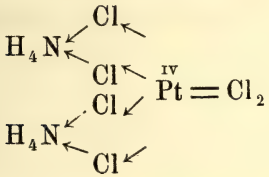


et

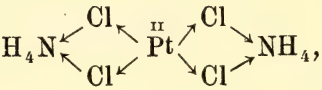


(Le signe ↙ représente une demi-valence).

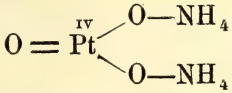
Les chlorures doubles de platine et d'ammonium prennent alors la forme analogue:



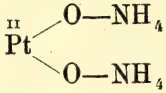
et



tandis que les platinates deviennent:



et



etc.

Une explication analogue à celle qui a été indiquée ci-dessus pour l'alun anhydre pourrait aussi rendre compte de la constitution du sel double $Ag_2 = (\overset{IV}{S}O_4)_2 = (NH_4)_2$: il n'y aurait qu'à admettre que dans le sulfate acide, $Ag-SO_4-H$, le H disponible a été remplacé par H_4N.

Mais cette explication me semble contredite par la manière dont se forment ces sels, lesquels prennent naissance par l'union directe de $Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ et de $Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4$, de sorte qu'il n'y a pas lieu, à mon avis, de supposer ici, entre les molécules salines, une réaction du genre suivant:

$$Ag_2\overset{(a)}{SO_4} + (NH_4)_2\overset{(b)}{SO_4} = Ag\overset{(a)}{SO_4}NH_4 + Ag\overset{(b)}{SO_4}NH_4, \text{ etc.}$$

Pour le chlorure double $AgCl.NH_4Cl$, nous nous heurtons à la même difficulté que ci-dessus. Ce sel peut être dérivé empiriquement de $AgSO_4NH_4$, en remplaçant SO_4 par Cl_2. Mais, dans ce cas, il faut admettre, de même que pour la cryolithe, des demi-valences du chlore:

$$\begin{array}{ccc} & Cl & \\ NH_4 \nearrow & & \nwarrow Ag. \\ & Cl & \swarrow \end{array}$$

Je pense que ce ne serait pas là expliquer les faits, mais simplement „jouer avec les formules".

En construisant la théorie des sels, on a accordé trop d'attention à la basicité des acides, tandis que la nature et l'espèce des métaux, qui pourtant avait aussi son importance, a été trop perdue de vue. Cela devient surtout évident quand on considère combien est défectueuse aujourd'hui la théorie des combinaisons moléculaires.

Je rapporterai quelques-unes des raisons pour lesquelles il convient d'attribuer la liaison dans les sels doubles surtout à l'attraction mutuelle des éléments constituants métalliques, les acides n'ayant qu'un rôle subordonné.

1°. Nous pouvons dresser des séries parallèles de métaux aptes à former entre eux des sels doubles, par exemple:

$$\left.\begin{array}{l} Na \\ K \\ NH_4 \\ Mg \end{array}\right\} \text{avec} \left\{\begin{array}{l} Pt \\ Ir \\ Pd \end{array}\right., \quad \left.\begin{array}{l} Na \\ K \\ NH_4 \\ Mg \end{array}\right\} \text{avec} \left\{\begin{array}{l} Fe \\ Al \\ Cr \end{array}\right. \text{etc.}$$

2°. Le rapport entre les nombres d'atomes des métaux est le même (constant) dans beaucoup de sels doubles:

$$(Na_2\,Al_2)\ \text{dans}\ \begin{cases} Na_2\,Al_2\,(Fl_8) \\ Na_2\,Al_2\,(Cl_8) \\ Na_2\,Al_2\,(O_4) \\ Na_2\,Al_2\,[(SO_4)_4] \end{cases}$$

$$(NH_4\,Ag)\ \text{dans}\ \begin{cases} NH_4\,Ag\,(SO_4) \\ NH_4\,Ag\,(Se\,O_4) \\ NH_4\,Ag\,(Cr\,O_4) \\ NH_4\,Ag\,(Cl_2) \\ NH_4\,Ag\,[(CN_2)]\quad \text{etc.} \end{cases}$$

3°. On peut établir des séries parallèles de métaux, dont les membres sont incapables de former des sels doubles avec ceux de la série correspondante, quelle que soit la nature des acides combinés avec eux.

4°. La nature des acides, dans les sels doubles, a peu ou point d'influence sur le nombre des atomes métalliques qui font partie de ces sels, et nous pouvons remplacer ces acides par d'autres, entièrement différents, sans influer beaucoup sur le rapport mutuel des atomes métalliques non équivalents.

Ces raisons suffisent, je crois, pour rendre probable que *l'attraction dans les sels doubles dépend essentiellement de l'affinité mutuelle des atomes métalliques, non équivalents, qui entrent dans ces sels.*

IV.

Puisque, dans les sels doubles, l'attraction émane, selon toute apparence, des atomes métalliques eux-mêmes, la question se présente de savoir si la même chose n'a pas lieu dans les sels ordinaires, c'est-à-dire, si l'attraction d'atomes métalliques équivalents entre eux ne peut pas être la cause de la vraie grandeur moléculaire. L'idée que cette grandeur n'est pas bornée aux limites dans lesquelles on l'a renfermée jusqu'ici, n'a plus besoin, je crois, d'être appuyée de nouvelles preuves, car nous avons déjà vu que, dans l'hypothèse contraire, l'isomérie du calcaire spathique et de l'arragonite, celle du quartz et de la tridymite, et tant d'autres,

ne trouvent pas d'explication. La possibilité d'une attraction entre des atomes métalliques équivalents, dans des sels métalliques, est prouvée par les exemples suivants:

$$\left(\begin{matrix}\mathrm{Al}\\ |\\ \mathrm{Al}\end{matrix}\right) \qquad \left(\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ |\\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right)^{\mathrm{VI}} \qquad \left(\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ ||\\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right)^{\mathrm{IV}} \qquad \left(\begin{matrix}\mathrm{Cu}\\ \\ \mathrm{Cu}\end{matrix}\right)^{\mathrm{IV}} \qquad \left(\begin{matrix}\mathrm{Cu}\\ |\\ \mathrm{Cu}\end{matrix}\right)^{\mathrm{II}}$$

Comb. ferriques. Comb. ferreux. Comb. cuivriques Comb. cuivreux

$$\left(\begin{matrix}\mathrm{Pb}\\ \\ \mathrm{Pb}\end{matrix}\right)^{\mathrm{VIII}} \qquad \left(\begin{matrix}\mathrm{Pb}\\ ||\\ \mathrm{Pb}\end{matrix}\right)^{\mathrm{IV}} \quad \text{etc.}$$

Plomb-éthyle, etc. Sels plombiques.

Dans les combinaisons des métaux dont il est ici question, il faut dès à présent admettre l'existence de deux atomes unis entre eux de la manière indiquée. On peut conclure de ces exemples *qu'il n'est pas facile de vaincre, par des influences extérieures, l'affinité mutuelle des atomes métalliques, et que par conséquent cette affinité doit être très intime.* Souvent, il est vrai, nous pouvons la vaincre partiellement, par exemple, dans la conversion des combinaisons ferreuses en combinaisons ferriques, des cuivreuses en cuivriques, des mercureuses en mercuriques, etc.; mais d'autres fois la suppression totale de cette affinité mutuelle M—M est difficile, sinon même impossible pour le moment.

Ces faits montrent que la théorie actuelle de la constitution chimique n'est provisoirement pas applicable aux combinaisons dont il s'agit, parce que la vraie grandeur moléculaire doit préalablement être connue.

Si une grandeur moléculaire plus considérable doit être attribuée aux sels à l'état cristallin, cela tient probablement, d'après ce qui précède, à ce que l'attraction moléculaire qui existe entre deux molécules salines saturées trouve son origine dans l'attraction mutuelle des atomes métalliques.

Cette attraction mutuelle des atomes métalliques a par suite une grande importance sous le rapport des propriétés physiques des combinaisons. J'ai déjà dit précédemment que la nature des acides est souvent chose passablement indifférente à ce point de vue; mais la grandeur moléculaire dépendant précisément de l'attraction

mutuelle des atomes métalliques, il est clair que la nature de ceux-ci doit exercer une influence prépondérante sur les propriétés physiques de leurs sels. C'est ainsi, par exemple, qu'il y a isomorphie entre le nitre potassique et le spath calcaire, entre le nitre potassique et l'arragonite, entre l'arragonite, le spath pesant, la célestine et l'anglésite, par conséquent entre des nitrates et des carbonates, entre des carbonates et des sulfates. Les acides de ces sels diffèrent considérablement entre eux, mais entre les divers métaux auxquels ils sont unis il y a des analogies remarquables, surtout en ce qui regarde leurs propriétés chimiques, et aussi, comme on le voit, en ce qui concerne les caractères physiques de leurs sels, spécialement la forme cristalline et la dureté.

Pour en revenir encore une fois au titre de ce travail, je crois que nous n'avons encore guère le droit de parler de constitution chimique chez les combinaisons inorganiques, attendu qu'il est impossible de déterminer la structure d'une molécule dont nous ignorons la grandeur, c'est-à-dire, le nombre des atomes qui la constituent. Les relations entre les propriétés physiques et la constitution chimique ne pourront être découvertes que lorsque cette dernière sera connue, et, pour arriver à la connaître, il faut chercher d'abord à assigner la vraie grandeur moléculaire des matières.

Burum, juin 1875.

TABLE

Générale alphabétique et raisonnée des matières

CONTENUES DANS LES DIX PREMIERS VOLUMES

DES

ARCHIVES NÉERLANDAISES DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

SUIVIE D'UNE

TABLE GÉNÉRALE DES AUTEURS.

TABLE DES MATIÈRES.

A.

Accroissement de la tige des végétaux pendant le jour et pendant la nuit (N. W. P. Rauwenhoff, Observations sur l'). **II**. 171.
Acétamide (J. A. Roorda Smit, Préparation de l'acétate d'ammoniaque et de l'). **X**. 383.
Acétate d'ammoniaque et de l'acétamide (J. A. Roorda Smit, Préparation de l'). **X**. 383.
Acide Acétique hydraté et des mélanges d'acide acétique hydraté et d'eau (A. C Oudemans, Sur la densité de l'). **I**. 447.
Acide Caprylique (J. J. van Renesse, Sur les acides octylique et). **IX**. 381.
Acide Cyanacétique et malonique (J. H van 't Hoff, Matériaux pour la connaissance des). **X**. 274.
Acide Heptylique normal (A. P. N. Franchimont, Sur l'). **VII**. 466.
Acide Malonique J. H. van 't Hoff, Matériaux pour la connaissance des acides cyanacétique et). **X**. 274.
Acide Nonylique (probablement) normal (A. P. N. Franchimont et Th. Zincke, Sur l'). **VII**. 359.
Acide Octylique et caprylique (J. J. van Renesse, Sur les). **IX**. 381.
Acide Phosphorique au moyen du nitrate de bismuth (A. Adriaansz., Sur le dosage de l'). **III**. 186.
Acide Phosphorique en présence de l'oxyde de fer et de l'alumine (A. Adriaansz., Sur le dosage de l'). **V**. 471.
Acide Podocarpique (A. C. Oudemans Jr., Recherches sur l'). **VIII**. 193.
Acide Sulfurique et d'eau (V. S. M. van der Willigen, Mémoire sur la détermination des indices de réfraction et sur la dispersion des mélanges d'). **III**. 122.
Acide Tartrique et des tartrates (F. W. Krecke, Sur l'influence que la température exerce sur le pouvoir rotatoire de l'). **VII**. 97.
Acide Téréphtalique (A. C. Oudemans Jr., Sur la synthèse de l'). **IV**. 64.
Acide Urique ou ayant des relations avec lui (E. Mulder, Sur quelques corps dérivés de l'). **X**. 289.
Actes psychiques (F. C. Donders, Deux instruments pour la mesure du temps nécessaire pour les). **II**. 247.
Actes Psychiques (F. C. Donders, La vitesse des). **III**. 296.
Action Capillaire. — Détermination expérimentale de la quantité de liquide soulevée par l'action capillaire à la surface extérieure des tubes (F. J. Stamkart). **I**. 355.
Agronomiques de la Néerlande (W. C. H. Staring, Systèmes). **VII**. 90.
Aigrette des Composées à propos d'une monstruosité de l'Hieracium Umbellatum L. (M. Treub, Notice sur l'). **VIII**. 13.
Ailes et le poids des muscles pectoraux chez les animaux vertébrés volants (P. Harting, Observations sur l'étendue relative des). **IV**. 33.
Albumineuses du sang (A. Heynsius, Sur les matières). **IV**. 97.
Albumineuses du sérum du sang et du blanc de l'œuf de poule (A. Heynsius, Sur les combinaisons). **X**. 1.
Albumine dans les liquides animaux (A. Heynsius, Sur la détermination quantitative de l'). **X**. 47.
Alcoloïdes du quinquina (P. J. van Kerckhoff, Quelques essais concernant le titrage des). **V**. 284.
Alcool et des mélanges d'alcool et d'eau (E. H. von Baumhauer, Sur la densité de l'). **V**. 97.
Alcool hexylique primaire (normal) contenu dans l'essence d'Heracleum giganteum (A. P. N. Franchimont et Th. Zincke, Sur l'). **VII**. 239.
Allotropie et de l'isomérie (P. J. van Kerckhoff, Quelques remarques au sujet de l'). **II** 280.
Alsodeiarum quae in herbario regio Lugduno-Batavo asservantur illustrationes et descriptiones (C. A. J. A. Oudemans). **II**. 193.
Amibes et des arcelles (Th. W. Engelmann, Sur l'irritation électrique des). **IV**. 431.
Analyse du Lait (E. H. von Baumhauer, Méthode d'). **IV**. 239.
Analyse organique (E. H. von Baumhauer, Sur l'). **I**. 179.
Anatomiques (T. Zaaijer, Observations). **VII**. 449.
Aneimia (C. A. J. A. Oudemans, Sur l'origine des stomates de quelques espèces d'). **I**. 376.
Aneimia comparé à celui des autres Fougères (W. Burck, Sur le développement du prothalle des). **X**. 417.
Aniline (J. A. Roorda Smit, La réaction du chlorure de soufre sur l'). **X**. 181.
Animaux vertébrés volants (P. Harting, Observations sur l'étendue relative des ailes et le poids des muscles pectoraux chez les). **IV**. 33.
Appareil enregistreur universel (A. Heynsius, Sur un). **IV**. 155.
Aquarium de l'université de Groningue (H. J. van Ankum, l'). **X**. 401.
Arachnides du genre nephila (A. W. M. van Hasselt, Sur la différence sexuelle de la taille chez les articulés et en particulier chez les). **VIII**. 464.
Araignées (*Micryphantes s. Erigone rurestris* C. Koch) (A. W. M. van Hasselt, Observation de la copulation chez l'une des plus petites espèces d'). **VII**. 460.
Arcelles (Th. W. Engelmann, Sur l'irritation électrique des amibes et des). **IV**. 431.
Architecture des os de l'homme (T. Zaaijer, Sur l'). **VIII**. 264.
Aréomètre normal (E. H. von Baumhauer, Sur l'). **I**. 338.

Aréomètres (F. J. Stamkart, Sur l'influence de l'action capillaire et de la pression de l'air dans la construction et l'emploi des). **I.** 355.
Argent (A. D. van Riemsdijk, Mémoire sur la composition chimique des monnaies Neêrlandaises et sur la volatilisation de l'). **III.** 347.
Argostemma, contribution à la Flore de l'Inde Néerlandaise (W. F. R. Suringar, Une nouvelle espèce d'). **V.** 116.
Articulation atloïdo-occipitale (W. Koster, La rotation de la tête dans l'). **II.** 95.
Articulation coxo-fémorale (W. Koster, La pression de l'air sur l'). **II.** 88.
Articulés et en particulier chez les arachnides du genre nephila (A. W. M. van Hasselt, Sur la différence sexuelle de la taille chez les). **VIII.** 464.
Asclepias cornuti Dne naturalisée dans les dunes maritimes de la Hollande (F. W. van Eeden, l'). **I.** 469.
Assurance de survie (R. Lobatto, Remarques sur une formule de M. E. Reboul pour évaluer le prix d'une). **I.** 46.
Astérides (C. K. Hoffmann, Sur l'anatomie des). **IX.** 131.
Asymétrie du squelette humain se transmettant héréditairement (P. Harting, Sur une). **IV.** 44.
Atomicité et de l'affinité (P. J. van Kerckhoff, De l'). **I.** 76.
Aurore polaire (E. H. von Baumhauer, Sur la théorie de l'origine cosmique de l'). **X.** 91 et 273.
Aurore polaire H. J. H. Groneman, Sur la théorie de l'origine cosmique de l'). **X.** 268.

B.

Basalte (F. Seelheim, Matériaux pour la connaissance du). **V.** 369.
Bassin des femmes Javanaises (T. Zaaijer, Recherches sur la forme du). **I.** 328.
Betteraves rouges (H. de Vries, Sur la perméabilité du protoplasma des). **VI.** 117.
Bicarbonates de soude, de potasse et d'ammoniaque (H. C. Dibbitz, Sur la solubilité et la dissociation des). **IX.** 348.
Blanc de l'œuf de poule (A. Heynsius, Sur les combinaisons albumineuses du sérum du sang et du). **X.** 1.
Bolet Parasite (F. W. van Eeden, Notice sur le). **I.** 80.
Bois pétrifié (A. C. Oudemans Jr., Note sur un). **IV.** 94.

C.

Caesio et de quelques genres voisins (P. Bleeker, Révision des espèces Indo-Archipélagiques du genre). **VIII.** 155.
Canards observés en Hollande (J. P. van Wickevoort Crommelin, Notes sur quelques). **VII.** 130.
Cardiographe (F. C. Donders, Examen du). **II.** 230.
Carbures d'hydrogène (P. J. van Kerckhoff, Sur la constitution de quelques). **V.** 273.
Cellules végétales par l'effet d'une température élevée (Hugo de Vries, Sur la mort des). **VI.** 245.
Chaleur de vaporisation et les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides (J. A. Groshans, Sur la). **V.** 1 et 193.
Champignons, qui jusqu'à ce jour n'avaient pas été observés en Néerlande (C. A. J. A. Oudemans, Liste de). **II.** 18.
Champignon (*Rhizomorphus parallela* Roberge) (C. A. J. A. Oudemans, Sur une espèce spéciale de tubes existant dans le tronc du sureau (*Sambucus nigra L.*) et pris jusqu'ici pour un). **VII.** 209.
Chiromys dans la méthode naturelle (C. K. Hoffmann et H. Weijenbergh Jr., Sur la place du). **V.** 214.
Chitons (W. Marshall, Note sur l'histoire naturelle des). **IV.** 328.
Chlorure de calcium par l'eau (H. C. Dibbits, Sur la décomposition du). **VIII.** 295.
Chlorure de soufre sur l'aniline (J. A. Roorda Smit, La réaction du). **X.** 181.
Chlorophylle (E. Gerland, L'action de la lumière sur la). **VII.** 1.
Chlorophylle et quelques-uns de ses dérivés (E. Gerland et N. W. P. Rauwenhoff, Recherches sur la). **VI.** 97.
Choerops (P. Bleeker, Description de deux espèces inédites de). **III.** 273.
Chronomètre Knoblich n°. 1700 (Dr. P. J. Kaiser, Etude de la marche de la pendule astronomique Hohwü n°. 20 et du). **III.** 461.
Cicuta virosa (A. H. van Ankum, Recherches chimiques sur l'huille essentielle et le principe toxique de la racine du). **III.** 392.
Cimbex (A. J. van Rossum, Sur le liquide des larves de). **VII.** 381.
Cinchonine (J. E. Dibbits, La loi de Berthollet contrôlée par la rotation du plan de polarisation des sels de). **VIII.** 323.
Circus aequipar (J. P. van Wickevoort Crommelin, Sur le). **II.** 66.
Citron et à moitié orange (C. A. J. A. Oudemans, Sur un fruit qui intérieurement était à moitié). **VIII.** 433.
Cobalt (E. H. von Baumhauer, Sur la séparation quantitative du fer d'avec le nickel et le). **VI.** 41.
Combinaison des éléments (P. J. van Kerckhoff, Sur la constance ou la variabilité de la valeur de). **IX.** 178.
Combustion lente (P. J. van Kerckhoff, Sur la). **VII.** 230.
Comètes de 1677 et 1683; 1860 III, 1863 I et 1863 VI (M. Hoek, Sur les). **IX.** 396.
Comètes 1860 III, 1863 I et 1863 VI (M. Hoek, Sur les). **IX.** 385.
Constitution Chimique (J. A. Roorda Smit, Sur les relations entre les propriétés physiques et la). **X.** 455.
Copulation chez l'une des plus petites espèces d'Araignées (*Micryphantes s. Erigone rurestris* C. Koch) (A. W. M. van Hasselt, Observation de la). **VII.** 460.
Corps Humain (W. Koster, Sur quelques points de la mécanique du). **II.** 88.
Cristallites. Etudes cristallogénétiques (H. Vogelsang, Sur les). **V.** 156. **VI.** 233. **VII.** 38 et 385.

Crossorhinus de l'archipel des Moluques (P. Bleeker, Description et figure d'une espèce inédite de). **II**. 400.
Crown-glass (V. S. M. van der Willigen, Sur la réfraction et la dispersion du flint-glass et du). **IV**. 451.
Crustacés (J. A. Herklots, Sur quelques monstruosités observées chez des). **V**. 410.
Cryptobranchus Japonicus (J. van der Hoeven, Note sur le carpe et le tarse du). **I**. 321.
Cycadées (F. A. W. Miquel, Nouveaux matériaux pour servir à la connaissance des). **III**. 193 et 403. **V**. 74.
Cycas inermis Lour. (C. A. J. A. Oudemans, Tentative pour rétablir au rang d'espèce le). **II**. 385. **III**. 255.
Cylindre elliptique (A. Eecen, Note sur la torsion d'un). **X**. 324.

D.

Densité de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau (E. H. von Baumhauer, Sur la). **V**. 97.
Densité d'un liquide dans une capacité fermée (F. J. Stamkart, Sur une manière de déterminer la). **VI**. 217.
Densités de quelques dissolutions salines (A. C. Oudemans Jr.). **IV**. 69.
Dents incisives du mus decumanus. Essai d'une histoire évolutive de l'émail dentaire (Th. H. Mac Gillavry, Les). **X**. 338.
Diagramma japonicum Bikr. (P. Bleeker, Sur le genre Parapristipoma et sur l'identité spécifique des perca trilineata Thunb., Pristipoma japonicum Cv et). **VIII**. 19.
Diamant (E. H. von Baumhauer, Sur le). **VIII**. 97.
Dicotylédones (N. W. P. Rauwenhoff, Observations sur les caractères et la formation du liége dans les). **V**. 138.
Différentielles à indices quelconques (A. Rutgers, Sur les). **VII**. 27.
Différentiation et l'intégration d'une intégrale multiple par rapport à une constante (D. Bierens de Haan, Note sur la). **VI**. 329.
Dilatation absolue du mercure d'après les expériences de M. Regnault (J. Bosscha Jr., Sur la). **IV**. 167.
Dilatation apparente du mercure et la marche du thermomètre à mercure comparée à celle du thermomètre à air, d'après les expériences de M. Regnault (J. Bosscha Jr., Sur la). **IV**. 193.
Diluvien à Java (W. C. H. Staring, Sur l'existence du terrain). **II**. 211.
Diptères nouveaux de l'archipel des Indes orientales (H. Weyenbergh Jr., Deux). **IV**. 359.
Discomycétes, trouvés jusqu'à ce jour en Néerlande (C. A. J. A. Oudemans, Liste générale des Hyménomycétes et des). **II**. 50.
Dispersion des mélanges d'acide sulfurique et d'eau (V. S. M. van der Willigen, Mémoire sur la détermination des indices de réfraction et sur la). **III**. 122.
Dispersion du flint-glass (V. S. M. van der Willigen, Note sur la réfraction et la). **II**. 453.
Dissociation de M. H. Sainte-Claire Deville (H. W. Schroeder van der Kolk, Sur la théorie de la). **I**. 418. **II**. 221.
Dissociation des sels ammoniacaux en dissolution (H. C. Dibbits, Sur la). **VI**. 95.
Dissociation des dissolutions aqueuses du sesquichlorure de fer (F. W. Krecke, Les phénomènes de). **VI**. 193.
Dissociation (F. C. Donders, Le chimisme de la respiration, considéré comme phénomène de). **VII**. 193.
Dissociation (H. C. Dibbits, Sur la décomposition du chlorure de calcium par l'eau). **VIII**. 295.
Dissolutions salines (A. C. Oudemans Jr., Densités de quelques). **IV**. 69.
Dromas Ardeola Paik (J. van der Hoeven, Notice sur le). **III**. 281.

E.

Eau en combinaison chimique (G. J. Mulder, Matériaux pour servir à l'histoire de l'). **I**. 82.
Éclipse totale du 12 Décembre 1871, dressé d'après les rapports partiels des différents observateurs, à l'île de Java, par l'Ingénieur en chef du Service Géographique des Indes-Orientales (Dr. Oudemans, Rapport général sur les observations de l'). **VII**. 183.
Éléments (corps indécomposés) de la chimie (J. A. Groshans, Études et considérations sur la nature des). **II**. 157. **VI**. 1. **VIII**. 41. **IX**. 193.
Électrolytiques (A. Brester Jz., Recherches). **I**. 296.
Eleotriformes et description de trois espèces nouvelles (P. Bleeker, Notice sur les). **X**. 101.
Émail dentaire (Th. H. Mac Gillavry, Les dents incisives du mus decumanus. Essai d'une histoire évolutive de l'). **X**. 338.
Émigration (Laidlaw Purves, Endothélium et). **IX**. 374.
Empirisme et la science (J. W. Gunning, L'). **VI**. 473.
Endothélium et émigration (Laidlaw Purves). **IX**. 374.
Epicthys et ichthyoxenos (J. A. Herklots, Deux nouveaux genres de crustacés vivant en parasites sur des poissons). **V**. 120.
Épithélium de l'ovaire des mammifères après la naissance, et sur les relations de l'ovaire avec le péritoine (W. Koster, Recherches sur l'). **IV**. 363.
Éponges de la famille des Lophospongiae (J. A. Herklots et W. Marshall, Notice sur deux espèces nouvelles d'). **III**. 435.
Équations $\int_0^\pi cos\ (x\ cos\ \omega)\ d\omega = 0$ et $\int_0^\pi cos\ (x\ cos\ \omega)\ sin^2\ \omega\ d\omega = 0$ (G. F. W. Baehr, Sur les racines des). **VII**. 351.
Équilibre intérieur d'un cylindre creux et d'une sphère creuse (L. Cohen Stuart, Note sur les formules connues de l'). **IV**. 85.
Équivalent calorifique de l'ozone (P. J. Hollman, Sur l'). **III**. 260.
Érables du Japon (F. A. W. Miquel, Sur les). **II**. 467.
Eresus annulatus *Hahn* (A. W. M. van Hasselt, Sur l'). **VII**. 443.

Erreur personnelle dans les observations astronomiques (F. Kaiser, Sur la détermination absolue de l'). **I.** 193.
Erreurs périodiques des vis micrométriques, faites à l'occasion des derniers travaux de l'observatoire de Leyde (F. Kaiser, Quelques observations sur les). **IV.** 1.
Essence d'anis (V. S M. van der Willigen, Sur la réfraction et la dispersion du flint-glass, de l'essence de cannelle et de l'). **III.** 439.
Essence de cannelle (V. S. M. van der Willigen, Sur la réfraction et la dispersion de l'). **III.** 439.
Eurytoma longipennis Walk. (H. Weyenbergh Jr., Sur la manière de vivre de l'). **V.** 420.

F.

Faisceaux chlorophylliques de la Spirogyra lineata (W. F. R. Suringar, Notice sur l'histoire des). **III.** 116.
Faune ichthyologique de l'île de Halmahéra (P. Bleeker, Quatrième notice sur la). **II.** 397.
Faune ornithologique de la Hollande (J. P. van Wickevoort Crommelin, Remarques sur la). **IV.** 379.
Fer à l'état de sel ferrique au moyen de l'hyposulfite de soude (A. C. Oudemans Jr., Sur une méthode perfectionnée de dosage direct du). **IV.** 55. **V.** 248.
Fer (A. C. Oudemans Jr., Sur un alliage de zinc et de). **IV.** 95.
Fer d'avec le nickel et le cobalt (E. H. von Baumhauer, Sur la séparation quantitative du). **VI.** 41.
Fer (F. W. Krecke, Les phénomènes de dissociation des dissolutions aqueuses du sesquichlorure de). **VI.** 193.
Fer Météorique du cap de Bonne-Espérance (E. H. von Baumhauer, Sur le). **II.** 377.
Fer Météorique de Pallas (E. H. von Baumhauer, Sur l'olivine du fer). **VI.** 162.
Fer Météorique, de Prambanan dans le district de Soerakarta (île de Java) (E. H. von Baumhauer, Sur le). **I.** 465.
Fibrine (A. Heynsius, La preuve directe que les globules du sang fournissent de la). **V.** 428.
Filaroïdes mustelarum v. Beneden (H. Weijenbergh Jr., Notice sur le). **III.** 428.
Flint-glass (V. S. M. van der Willigen, Note sur la réfraction et la dispersion du). **II.** 453. **III.** 439. **IV.** 451.
Flèche africains (A. W. M. van Hasselt, Sur les poisons à). **VII.** 161.
Flore du Japon (F. A. W. Miquel, Sur le caractère et l'origine de la). **II.** 136. 289. **IV.** 219. **V.** 89.
Flore Mycologique de la Néerlande (C. A. J. A. Oudemans, Matériaux pour la). **II.** 1. **VIII.** 343.
Forêt pétrifiée du Caire, les collines de tessons de poterie de la Basse-Egypte et la première cataracte du Nil (H. Hartogh Heys van Zouteveen, La). **V.** 238.
Formations calcaires organiques (P. Harting, Sur la production artificielle de quelques-unes des principales). **VII.** 186.
Formations Géologiques (H. Hartogh Heys van Zouteveen, Note sur l'étendue superficielle occupée en Néerlande par les dépôts des différentes). **IV.** 375.
Fougères (W. Burck, Sur le développement du prothalle des Aneimia comparé à celui des autres). **X.** 417.
Gadus (Boreogadus) des mers d'Islande (P. Bleeker, Description d'une espèce inédite de). **VIII.** 462.

G.

Géologie et études microscopiques des roches cristallines (H. Vogelsang, Philosophie de la). **II.** 421.
Géologiques (H. Hartogh Heys van Zouteveen, Note sur l'étendue superficielle occupée en Néerlande par les dépôts des différentes formations). **IV.** 375.
Globules du sang du menobranchus (J. van der Hoeven, Les). **II.** 288.
Gobioïdes (P. Bleeker, Esquisse d'un système naturel des). **IX.** 289.
Gobioideorum species insulindicae novae (P. Bleeker). **X.** 113.
Gobius de Madagascar (P. Bleeker, Description de quelques espèces nouvelles de). **II.** 403.

H.

Heracleum giganteum (A. P. N. Franchimont et Th. Zincke, Sur l'alcool hexylique primaire (normal) contenu dans l'essence d'). **VII.** 239.
Hieracium Umbellatum L. (M. Treub, Notice sur l'Aigrette des Composées à propos d'une monstruosité de l'). **VIII.** 13.
Homographie et son application à la théorie des surfaces du second ordre (P. H. Schoute). **VI.** 348.
Hôpitaux par la combustion des germes organiques (J. van Geuns et E. H. von Baumhauer, Extrait d'un rapport sur la purification de l'air des). **V.** 270.
Huiles minérales des possessions Néerlandaises aux Indes orientales (E. H. von Baumhauer, Sur les). **IV.** 299.
Huiles siccatives et ses applications (G. J. Mulder, La chimie des). **I.** 141.
Hybridologie ornithologique (J. P. van Wickevoort Crommelin, Contributions à l'). **II.** 447.
Hygrométrie dans les observatoires météorologiques (E. H. von Baumhauer, l'). **VI.** 419.
Hygromètre à balance (M. Snellen, Sur un). **IX.** 477. E. H. von Baumhauer. **IX.** 479.
Hyménomycètes et des Discomycètes, trouvés jusqu'à ce jour en Néerlande (C. A. J. A. Oudemans, Liste générale des). **II.** 50.

I.

Ichthyoxenos (J. A. Herklots, Deux nouveaux genres de crustacés vivant en parasites sur des poissons, — epicthys et). **V.** 120.
Inclinaison magnétique à Batavia (P. A. Bergsma, Sur la variation diurne de l'). **V.** 357.
Induction (A. Nyland, Sur la durée et la marche des courants galvaniques d'). **V.** 292.

Intégrales définies (D. Bierens de Haan, Notes sur la théorie des). **II**. 349.
Intégrales définies (D. Bierens de Haan, Sur quelques nouvelles formules de réduction dans la théorie des). **V**. 447.
Intégrales définies à facteur eqx^p, $Cos\ (qx^p)$ et $Sin\ (qx^p)$ (D. Bierens de Haan, Sur quelques). **VIII**. 135.
Intégrale $\int_a^b l\ \Gamma\ (x)\ dx$ (D. Bierens de Haan, De l'). **VIII**. 148.
Intégrante (J. de Jong, De l'équation). **VII**. 140.
Intégration d'une intégrale multiple par rapport à une constante (D. Bierens de Haan, Note sur la différentiation et l'). **VI**. 329.
Intégration de quelques équations différentielles linéaires, démontrée à l'aide de l'équation intégrante (D. Bierens de Haan, La méthode d'Euler pour l'). **VII**. 273.
Intégration de l'équation différentielle linéaire du second ordre (J. de Jong, Sur l') **IX**. 411.
Irritation électrique des amibes et des arcelles (Th. W. Engelmann, Sur l'). **IV**. 431.
Irritation se propage dans les nerfs moteurs de l'homme (T. Place, Sur la vitesse avec laquelle l'). **VI**. 80.
Isomérie (P. J. van Kerckhoff, Quelques remarques au sujet de l'allotropie et de l'). **II**. 280.

L.

Labradorite coloré de la côte du Labrador (H. Vogelsang, Sur le). **III**. 1.
Labroïdes d'Amboine (P. Bleeker, Description de deux espèces inédites de). **VI**. 326.
Lait (E. H. von Baumhauer, Méthode d'analyse du). **IV**. 239.
Lenticelles et leurs distribution dans le règne végétal (J. C. Costerus, Sur la nature des). **X**. 385.
Lépidoptères (H. Weijenbergh Jr., Quelques observations de parthénogenèse chez les). **V**. 258.
Lethrinus Güntheri Blkr. (P. Bleeker, Description et figure du). **VIII**. 153.
Liége dans les dicotylédones (N. W. P. Rauwenhoff, Observations sur les caractères et la formation du). **V**. 138.
Liquides renfermés dans certains minéraux (H. Vogelsang et H. Geissler, Sur la nature des). **IV**. 266.
Loi de Berthollet contrôlée par la rotation du plan de polarisation des sels de cinchonine (J. E. Dibbits, La). **VIII**. 323.
Lophospongiae (J. A. Herklots et W. Marshall, Notice sur deux espèces nouvelles d'éponges de la famille des). **III**. 435.

M.

Machine Électrique de Holtz (V. S. M. van der Willigen, Observations sur la). **V**. 242.
Mathildia (de O. Semper) (J. Bosquet, Notice sur deux espèces tertiaires nouvelles du genre). **IV**. 89.
Mannite et la nitromannite considérées dans leur action sur la lumière polarisée (F. W. Krecke, La). **VII**. 202.
Matières grasses des Indes Orientales (A. C. Oudemans Jr., Examen chimique de quelques). **II**. 251.
Mécanique du corps humain (W. Koster, Sur quelques points de la). **II**. 88.
Ménobranche et sur ses affinités naturelles (J. van der Hoeven, Considérations sur le genre). **I**. 305.
Menobranchus (J. van der Hoeven, Les globules du sang du). **II**. 288.
Mercure d'après les expériences de M. Regnault (J. Bosscha Jr., Sur la dilatation absolue du). **IV**. 167.
Mercure, Note concernant les observations de M. Regnault sur la lettre adressée à l'Académie des sciences de l'Institut de France (J. Bosscha Jr.). **IV**. 461.
Mercure et la marche du thermomètre à mercure comparée à celle du thermomètre à air, d'après les expériences de M. Regnault (J. Bosscha Jr., Sur la dilatation apparente du). **IV**. 193.
Mesure de faibles épaisseurs dans les petits objets, et l'observation de faibles déplacements dans les grands objets (F. J. Stamkart, Sur la détermination de petites différences de longueur, la). **V**. 24.
Mesures de longueur (F. J. Stamkart, Sur une méthode simple pour la comparaison exacte des). **V**. 15.
Météorite de l'Aigle (E. H. von Baumhauer, Sur la). **VII**. 154.
Météorite de Tjabé, dans l'Inde Néerlandaise (E. H. von Baumhauer, Sur la). **VI**. 305.
Météorite de Knyahinya dans le comitat d'Unghvär (E. H. von Baumhauer, Sur la). **VII**. 146.
Météorographe universel destiné aux observatoires solitaires (E. H. von Baumhauer, Sur un). **IX**. 230.
Météorologie (C. H. D. Buys-Ballot, Sur la signification du congrès météorologique de Vienne pour l'avenir de la). **IX**. 171.
Monstruosités observées chez des Crustacés (J. A. Herklots, Sur quelques). **V**. 410.
Monstruosités végétales (W. F. R. Suringar, Quelques observations de). **VIII**. 436.
Monnaies Neêrlandaises et sur la volatilisation de l'argent (A. D. van Riemsdijk, Mémoire sur la composition chimique des). **III**. 347.
Moronopsis Gill (paradules Blkr.) et ses espèces indo-archipélagiques (P. Bleeker, Sur le genre). **VII**. 373.
Mouvement ascendant des matières plastiques dans les pétioles des feuilles (F. C. Donders, Sur le). **II**. 372.
Mouvements de l'œil éclairés à l'aide du phénophthalmotrope (F. C. Donders, Les). **V**. 55.
Mouvement d'un solide dans un liquide (G. J. Michaëlis). **VIII**. 183.
Mouvement rectiligne d'un point matériel (P. van Geer, Sur le). **VI**. 449.
Murmures vasculaires (E. J. M. Nolet, Recherches sur les). **VI**. 49.

Mus decumanus. Essai d'une histoire évolutive de l'émail dentaire (Th. H. Mac Gillavry, Les dents incisives du). **X.** 338.
Muscles de l'épaule chez les oiseaux (E. Selenka, Sur la morphologie des). **V.** 48.
Muscles pectoraux chez les animaux vertébrés volants (P. Harting, Observations sur l'étendue relative des ailes et le poids des). **IV.** 33.
Muscle psoas minor (W. Koster, Le balancement du tronc sur le bassin, et le). **II.** 112.
Muscle vivant (W. Koster, La détermination du maximum de force du). **II.** 97.

N.

Nandoïdes (P. Bleeker, Sur les espèces insulindiennes de la famille des). **IX.** 455.
Nerfs moteurs de l'homme (T. Place, Sur la vitesse avec laquelle l'irritation se propage dans les). **VI.** 80.
Nerf sympathique (E. E. Vos, Absence partielle, à l'un des côtés du corps, du cordon limite du). **I.** 293.
Nerf vague (F. C. Donders, De l'action du courant constant sur le). **VII.** 328.
Nephila (A. W. M. van Hasselt, Sur la différence sexuelle de la taille chez les articulés et en particulier chez les Arachnides du genre). **VIII.** 464.
Nickel et le cobalt (E. H. von Baumhauer, Sur la séparation quantitative du fer d'avec le). **VI.** 41.
Nidification de vespa germanica Fabr. (H. J. van Ankum, Note sur la). **V.** 443.
Nitrobenzine (J. A. Roorda Smit, Réaction du sulfite d'ammoniaque sur la). **X.** 328.
Nitromannite considérées dans leur action sur la lumière polarisée (F. W. Krecke, La mannite et la). **VII.** 202.
Nycticebus (partic. du genre Stenops Illiger) (J. van der Hoeven, Sur les espèces du groupe). **III.** 95.

O.

Observatoires Météorologiques (E. H. von Baumhauer, L'Hygrométrie dans les). **VI.** 419.
Observatoires solitaires (E. H. von Baumhauer, Sur un météorographe universel destiné aux). **IX.** 230.
Œuf des Oiseaux, comparé avec l'ovule des Mammifères (W. Koster, Remarque sur la signification du jaune de l'). **I.** 472.
Œil (G. F. W. Baehr, Note sur les résultats d'une étude mathématique des mouvements de l'). **V.** 233. **VI.** 127.
Oiseaux de paradis (W. Marshall, Sur les plumes caudales allongées des). **VI.** 296.
Olivine du fer météorique de Pallas (E. H. von Baumhauer, Sur l'). **VI.** 162.
Onde lumineuse traversant un milieu en mouvement (M. Hoek, Détermination de la vitesse avec laquelle est entraînée une). **III.** 180.
Opisthognathoïdes (P. Bleeker, Sur les espèces insulindiennes de la famille des). **IX.** 466.
Optiques (P. J. van Kerckhoff, Sur la composition de quelques espèces de verres employés à des usages). **VI.** 177.
Orange (C. A. J. A. Oudemans, Sur un fruit qui intérieurement était à moitié citron et à moitié). **VIII.** 433.
Origine cosmique de l'aurore polaire (E. H. von Baumhauer, Sur la théorie de l'). **X.** 91 et 273. H. J. H. Groneman. **X.** 268.
Ornithologiques (J. P. van Wickevoort Crommelin, Notes). **II.** 66. **IV.** 231. **X.** 166.
Os de l'homme (T. Zaaijer, Sur l'architecture des). **VIII.** 264.
Osmose électrique (Th. W. Engelmann, Sur l'influence que la nature de la membrane exerce sur l'). **IX.** 332.
Os occipital et des deux vertèbres cervicales supérieures (W. Koster, Sur la signification morphologique de l'). **I.** 273.
Ovaire des mammifères après la naissance et sur les relations de l'ovaire avec le péritoine (W. Koster, Recherches sur l'épithélium de l'). **IV.** 363.
Ovule des Mammifères (W. Koster, Remarque sur la signification du jaune de l'œuf des oiseaux, comparé avec l'). **I.** 472.
Ozone (P. J. Hollman, Sur l'équivalent calorifique de l'). **III.** 260.

P.

Parapristipoma et sur l'identité spécifique des perca trilineata Thunb., Pristipoma japonicum Cv. et Diagramma japonicum Blkr. (P. Bleeker, Sur le genre). **VIII.** 19.
Parascorpis et de son espèce type (P. Bleeker, Description du genre). **X.** 380.
Pendule astronomique Hohwü n°. 20 et du chronomètre Knoblich n°. 1700 (P. J. Kaiser, Etude de la marche de la). **III.** 461.
Perca trilineata Thunb., Pristipoma japonicum Cv. et Diagramma japonicum Blkr. (P. Bleeker, Sur le genre Parapristipoma et sur l'identité spécifique des). **VIII.** 19.
Péristaltique de l'uretère (Th. W. Engelmann, Sur le mouvement). **IV.** 399.
Periphyllus testudo v. d. H. (C. Ritsema Cz., Sur l'origine et le développement du). **V.** 265.
Pétioles des feuilles (F. C. Donders, Sur le mouvement ascendant des matières plastiques dans les). **II.** 372.
Phalaropus hyperboreus (J. P. van Wickevoort Crommelin, Sur le). **II.** 76.
Phénophthalmotrope (F. C. Donders, Les mouvements de l'œil éclairés à l'aide du). **V.** 55.
Piperacearum in Brasilia a doct. Regnell detectarum, quae nunc in museo botanico holmiensi asservantur (F. A. G. Miquel, Enumeratio). **VI.** 168.
Pholcus opilionoïdes Schrank (A. W. M. van Hasselt, Études sur le). **V.** 340.
Physomètre, nouvel instrument pour la détermination de volumes variables d'air ou d'autres corps, surtout de la vessie natatoire des poissons (P. Harting, Le). **VII.** 289.
Phyto-physiologiques (N. W. P. Rauwenhoff, Contributions). **III.** 318.
Planaires d'eau douce par R. Knappert (J. van der Hoeven, Embryogénie des). **I.** 271.

Plantes (H. de Vries, Matériaux pour la connaissance de l'influence de la température sur les). **V.** 385.
Planimètre polaire d'Amsler (H. Hartogh Heys van Zouteveen, Nouveaux résultats de mesures par le). **V.** 440.
Poisons à flèche africains (A. W. M. van Hasselt, Sur les). VII. 161. **IX.** 164.
Polygone régulier (C. H. D. Buijs Ballot, Formation et discussion des équations pour le côté et les diagonales du). **I.** 97.
Polygones réguliers (R. Lobatto, Note sur la formation des équations, qui font connaître le côté et les diagonales des). **I.** 115.
Polygone régulier (M. J. Badon Ghyben, Nouvelle note sur la formation des équations, dont les racines sont les côtés et les diagonales, qui émanent d'un même sommet d'un). **I.** 131.
Pouvoirs rotatoires des corps organiques (F. W. Krecke, Sur les relations entre les). **VI.** 359.
Pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et des tartrates (F. W. Krecke, Sur l'influence que la température exerce sur le). **VII.** 97.
Pouvoir rotatoire spécifique des matières actives (A. C. Oudemans, Sur l'influence que les agents de dissolution optiquement inactifs exercent sur le). **VIII.** 63.
Pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes du quinquina à l'état libre et à l'état combiné (A. C. Oudemans Jr., Sur le). **X.** 193.
Presbytes albigena, Gray (W. Marshall, Notes pour servir à la connaissance du). **V.** 364.
Pression exercée sur les points d'appui (L. Cohen Stuart, Note sur la). **IV.** 87.
Prismes achromatiques construits avec une seule substance (M. Hoek, Sur les). **III.** 159.
Pristipoma japonicum Cv. et Diagramma japonicum Blkr. (P. Bleeker, Sur le genre Parapristipoma et sur l'identé spécifique des perca trilineata Thunb.). **VIII.** 19.
Procellaria leucorhoa (J. P. van Wickevoort Crommelin, Sur le). **II.** 84.
Propriétés physiques et la constitution chimique (J. A. Roorda Smit, Sur les relations entre les). **X.** 455.
Prothalle des Aneimia comparé à celui des autres Fougères (W. Burck, Sur le développement du). **X.** 417.
Protoplasma des arcelles vivantes (Th. W. Engelmann, Sur le développement périodique de gaz dans le). **IV.** 424.
Protoplasma des betteraves rouges (H. de Vries, Sur la perméabilité du). **VI.** 117.
Purification de l'air des hôpitaux par la combustion des germes organiques (J. van Geuns et E. H. von Baumhauer, Extrait d'un rapport sur la). **V.** 270.

Q.

Quadrature par approximation (D. Bierens de Haan, Note sur la). **VIII.** 113.
Quartz (V. S. M. van der Willigen, Sur la réfraction et la dispersion du flint-glass et du crown-glass, ainsi que du). **IV.** 451.
Quaternions (J. Versluys, Démonstration nouvelle de la propriété associative de la multiplication des). **VII.** 177.
Quinine avec le benzol, le toluol et autres hydrocarbures (A. C. Oudemans, Sur les combinaisons de la). **IX.** 285.
Quinquina (P. J. van Kerckhoff, Quelques essais concernant le titrage des alcoloïdes du). **V.** 284.
Quinquina (C. A. J. A. Oudemans, Observations sur la structure microscopique des écorses de). **VI.** 401.
Quinquina à l'état libre et à l'état combiné (A. C. Oudemans Jr., Sur le pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes du). **X.** 193.
Quinquina à Java (K. W. van Gorkom, Note sur la culture du). **X.** 333.

R.

Radicaux organiques et leurs rapports mutuels (P. J. van Kerckhoff, Sur la classification des). **I.** 63.
Râles des Pays-Bas (J. P. van Wickevoort Crommelin, Notes sur les). **VIII.** 297.
Rayon lumineux, traversant un milieu en mouvement (M. Hoek, Détermination de la vitesse, avec laquelle est entraîné un). **IV.** 443.
Réflection pour différentes substances (V. S. M. van der Willigen, Les constantes de la). **III.** 97.
Réfraction et la dispersion du flint-glass (V. S. M. van der Willigen, Note sur la). **II.** 453.
Réfraction et sur la dispersion des mélanges d'acide sulfurique et d'eau (V. S. M. van der Willigen, Mémoire sur la détermination des indices de). **III.** 122.
Réfraction des rayons lumineux est modifiée par le mouvement de la source lumineuse et du prisme (V. S. M. van der Willigen, Sur la fausseté de la proposition que la). **IX.** 41.
Résonnateurs (C. H. C. Grinwis, Sur la théorie des). **VIII.** 417.
Respiration, considéré comme phénomène de dissociation (F. C. Donders, Le chimisme de la). **VII.** 193.
Résines de terpènes (A. P. N. Franchimont, Recherches sur l'origine et la constitution chimique des). **VI.** 426.
Rhinochaetus jubatus, Ver. et Desm. (W. Marshall, Quelques observations sur la splanchnologie du). **V.** 402.
Rhombotides de l'île de la Réunion (P. Bleeker, Description d'une espèce de). **III.** 277.
Roches cristallines (H. Vogelsang, Philosophie de la géologie et études microscopiques des). **II.** 421.

S.

Salure des eaux de la Zélande (F. Seelheim, Sur la). **IX.** 433.
Sang (A. Heynsius, Sur les matières albumineuses du). **IV.** 97.
Sang fournissent de la fibrine (A. Heynsius, La preuve directe que les globules du). **V.** 428.
Sarcine de l'estomac; recherches sur la nature végétale, la structure anatomique et les lois qui président au développement de cet organisme (W. F. R. Suringar, La). **I.** 209.

Scaphocéphalie (T. Zaaijer, Sur la). **IX.** 259.
Sciénoides de Surinam (P. Bleeker, Description de deux espèces nouvelles de). **VIII.** 456.
Serum du sang et du blanc de l'œuf de poule (A. Heynsius, Sur les combinaisons albumineuses du). **X.** 1.
Smalt (A. C. Oudemans Jr., Analyse d'un). **IV.** 96.
Son d'apres les recherches de M Regnault (H. J. Rink, Sur la vitesse du). **VIII.** 25.
Son (C. H. C. Grinwis, Sur la théorie mécanique du). **X.** 135.
Son (C. H. C. Grinwis, Sur la propagation libre du). **X.** 151.
Spath d'Islande (V. S. M. van der Willigen, Sur la réfraction et la dispersion du flint-glass et du crown-glass, ainsi que du quartz et du). **IV.** 451.
Spectre solaire (V. S. M. van der Willigen, Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde du). **II.** 115.
Spectre solaire (V. S. M. van der Willigen, Note sur). **III.** 401.
Spirales, d'après leurs équations essentielles (H. Onnen, Discussion d'un système de). **X.** 361.
Spirogyra lineata (W. F. R. Suringar, Notice sur l'histoire des faisceaux chlorophylliques de la). **III.** 116.
Stomates de quelques espèces d'aneimia (C. A. J. A. Oudemans, Sur l'origine des). **I.** 376.
Structure dans l'espace (J. H. van 't Hoff, Sur les formules de). **IX.** 445.
Sulfite d'ammoniaque sur la nitrobenzine (J. A. Roorda Smit, Réaction du). **X.** 328.
Sulfocyanate d'ammonium (rhodan-ammonium) (H. Hartogh Heys van Zouteveen, Sur la synthese du). **V.** 240.
Sureau (*Sambucus nigra L.*) pris jusqu'ici pour un champignon (*Rhizomorpha parallela* Roberge) (C. A. J. A. Oudemans, Sur une espèce spéciale de tubes existant dans le tronc du). **VII.** 209.
Système Eemien (P. Harting, Le). **X.** 443.

T.

Taret et les moyens de préserver le bois de ses dégâts (E. H. von Baumhauer, Sur le). **I.** 1. **IV.** 160.
Terpènes (A. P. N. Franchimont, Recherches sur l'origine et la constitution chimique des résines de). **VI.** 426.
Température sur les plantes (H. de Vries, Matériaux pour la connaissance de l'influence de la). **V.** 385.
Températures dans les expériences de M. Regnault sur les forces élastiques de la vapeur d'eau (J. Bosscha Jr., Les déterminations des). **VII.** 117.
Testicules (J. G. van der Lith, La descente des). **III.** 33.
Théorie de Doppler (M. J. L. Hoorweg, Sur la). **IX.** 1.
Théorème d'Avogadro dans la chimie (J. W. Gunning, Sur l'emploi du). **IV.** 73.
Thermomètre à mercure comparée à celle du thermomètre à air, d'après les expériences de M. Regnault (J. Bosscha Jr., Sur la dilatation apparente du mercure et la marche du). **IV.** 193.
Thallium (J. W. Gunning, Matériaux pour servir à l'histoire des combinaisons du). **III.** 86.
Tige des végétaux pendant le jour et pendant la nuit (N. W. P. Rauwenhoff, Observations sur l'accroissement de la). **II.** 171.
Torsion d'un cilindre elliptique (A. Eecen, Note sur la). **X.** 324.
Tortues fossiles (T. C. Winkler, Deux nouvelles). **IV.** 342.
Trachypterus de l'île d'Amboine (P. Bleeker, Description et figure d'une nouvelle espèce de). **III.** 279
Trajectoires minima: $\delta \int_{s_1}^{s_2} \varphi\ (v)\ ds = 0$ (P. Schuringa, Les). **VIII.** 1.
Tronc sur le bassin, et le muscle psoas minor (W. Koster, Le balancement du). **II.** 112.

U.

Urée dans le sang et les tissus (C. H. Pekelharing, Sur le dosage de l'). **X.** 56.
Uretère (Th. W. Engelmann, Sur le mouvement péristaltique de l'). **IV.** 399.

V.

Vapeur d'eau (J. Bosscha Jr., Les déterminations des températures dans les expériences de M. Regnault sur les forces élastiques de la). **VII.** 117.
Verres employés à des usages optiques (P. J. van Kerckhoff, Sur la composition de quelques espèces de). **VI.** 177.
Vertèbres cervicales supérieures (W. Koster, Sur la signification morphologique de l'os occipital et des deux). **I.** 273.
Vespa germanica Fabr. (H. J. van Ankum, Note sur la nidification de). **V.** 443.
Vessie natatoire des poissons (P. Harting, Le physomètre, nouvel instrument pour la détermination de volumes variables d'air ou d'autres corps, surtout de la). **VII.** 289.
Vision binoculaire et la perception de la troisième dimension (F. C. Donders, La). **I.** 377.
Vis micrométriques, faites à l'occasion des derniers travaux de l'Observatoire de Leyde (F. Kaiser, Quelques observations sur les erreurs périodiques des). **IV.** 1.
Visuels suivant les lignes de direction (F. C. Donders, La projection des phénomènes). **VII.** 254.
Voluménomètres (E. H. von Baumhauer, Deux nouveaux). **III.** 385.

Z.

Zinc et de fer (A. C. Oudemans Jr., Sur un alliage de). **IV.** 95.

Fig. 1.

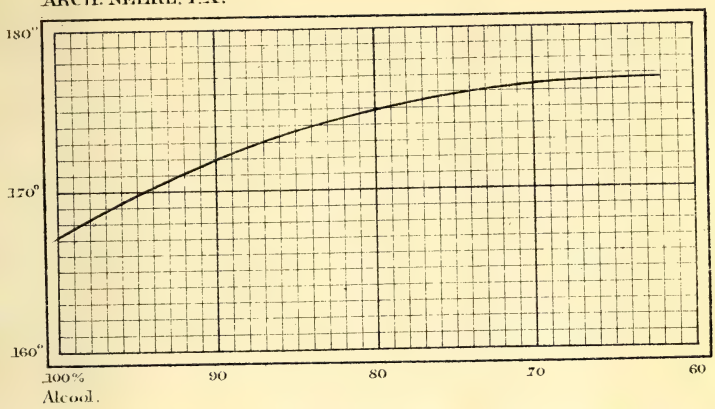


Fig. 11. Pouvoir rotatoire spécifique de la quinine dissoute dans des mélanges d'alcool et d'eau.

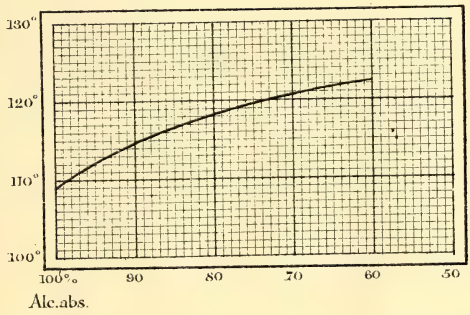
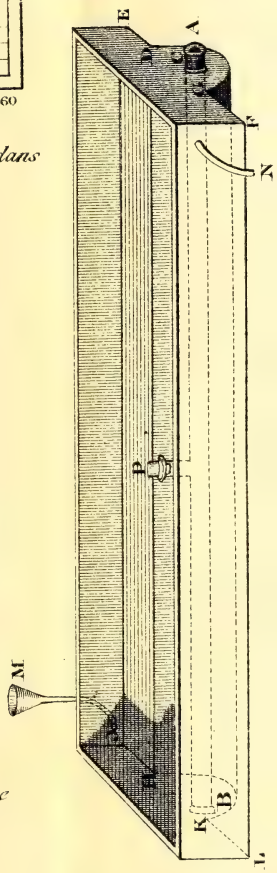
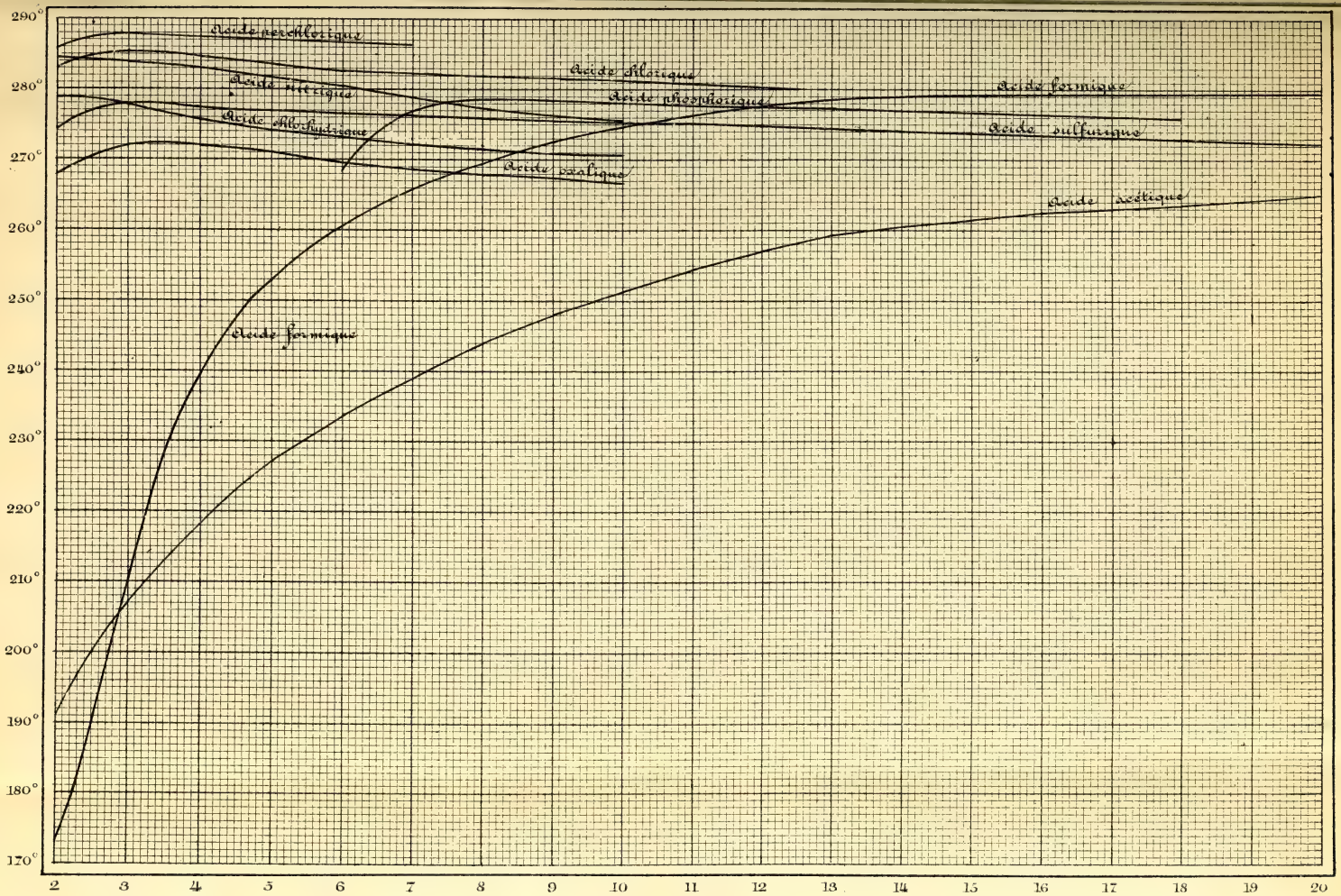


Fig. 3. Pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonidine dissoute dans des mélanges d'alcool et d'eau.

Fig. 2.

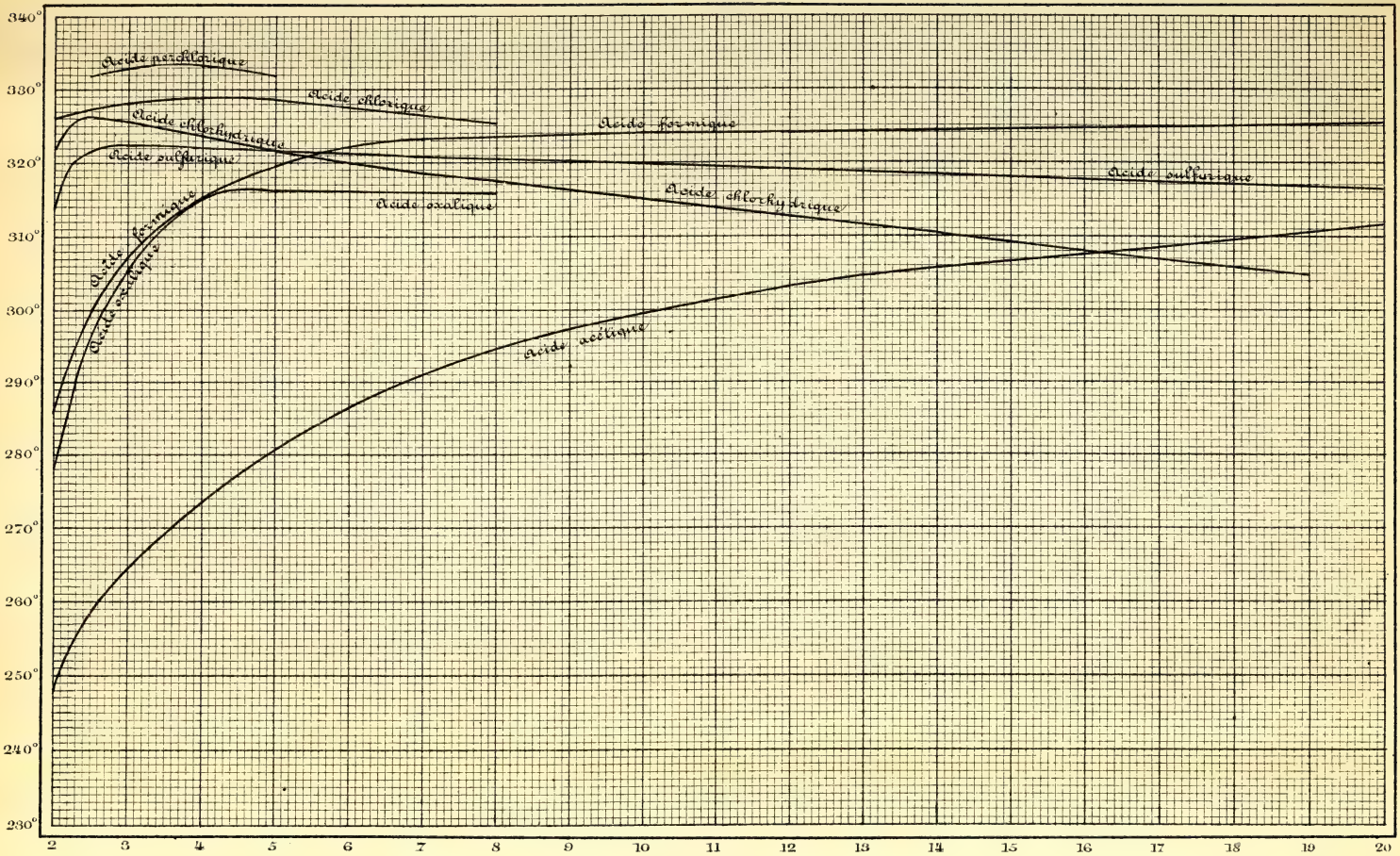


Imp. v. Bogaert & Binck



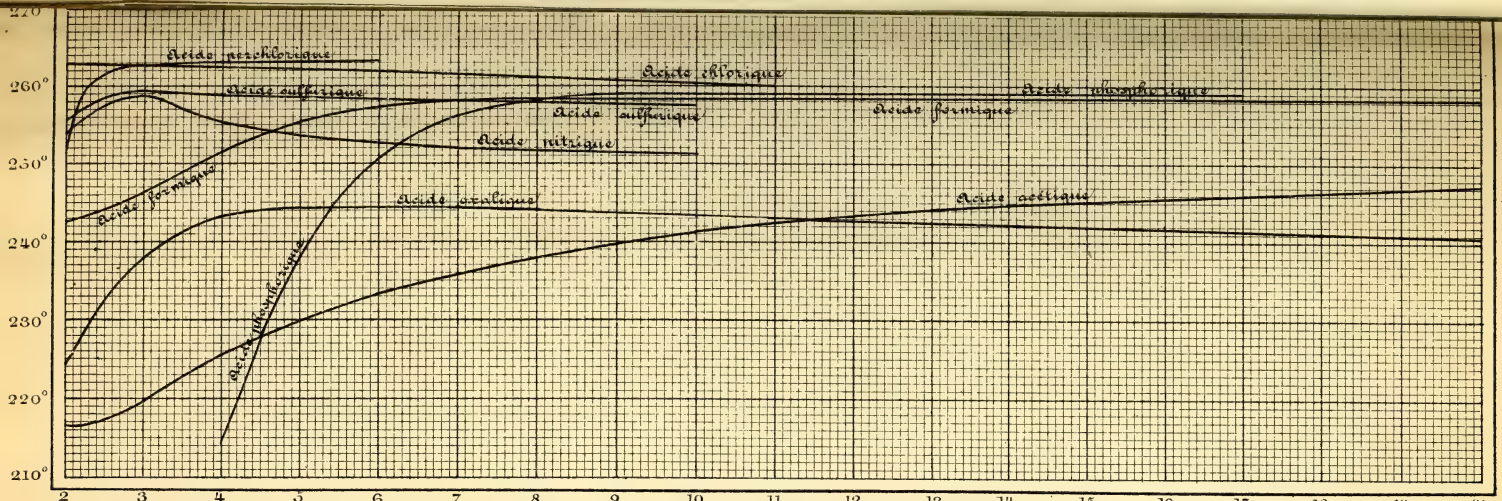
Pouvoir rotatoire spécifique de la quinine sous l'influence d'un excès d'acide.

Lith. v. Emrich & Berger

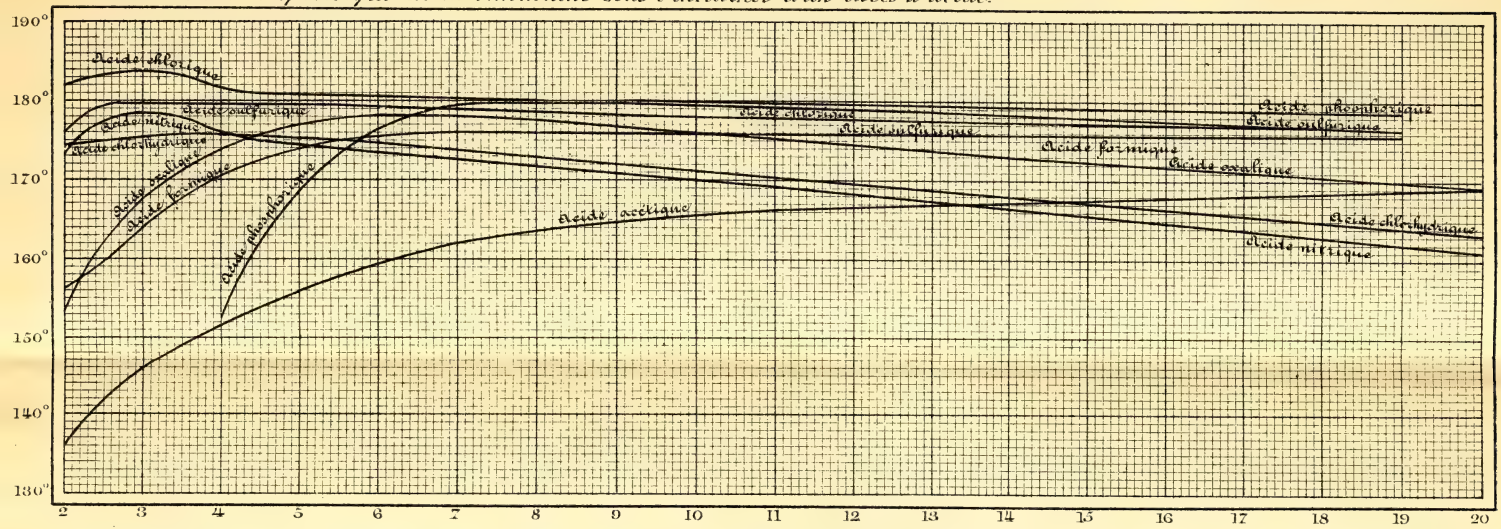


Pouvoir rotatoire spécifique de la quinidine sous l'influence d'un excès d'acide.

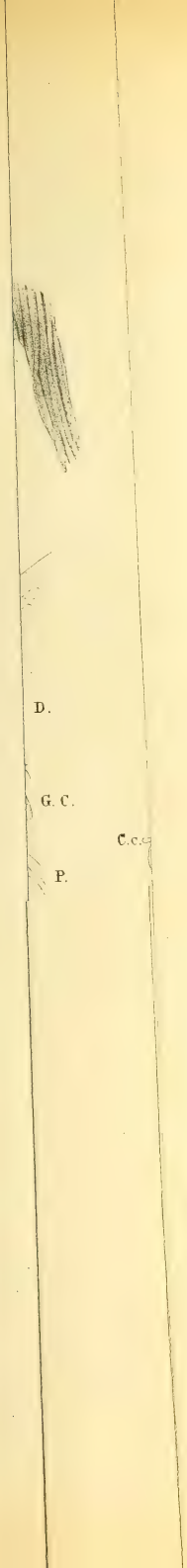
Lith. v. Braak & Binger

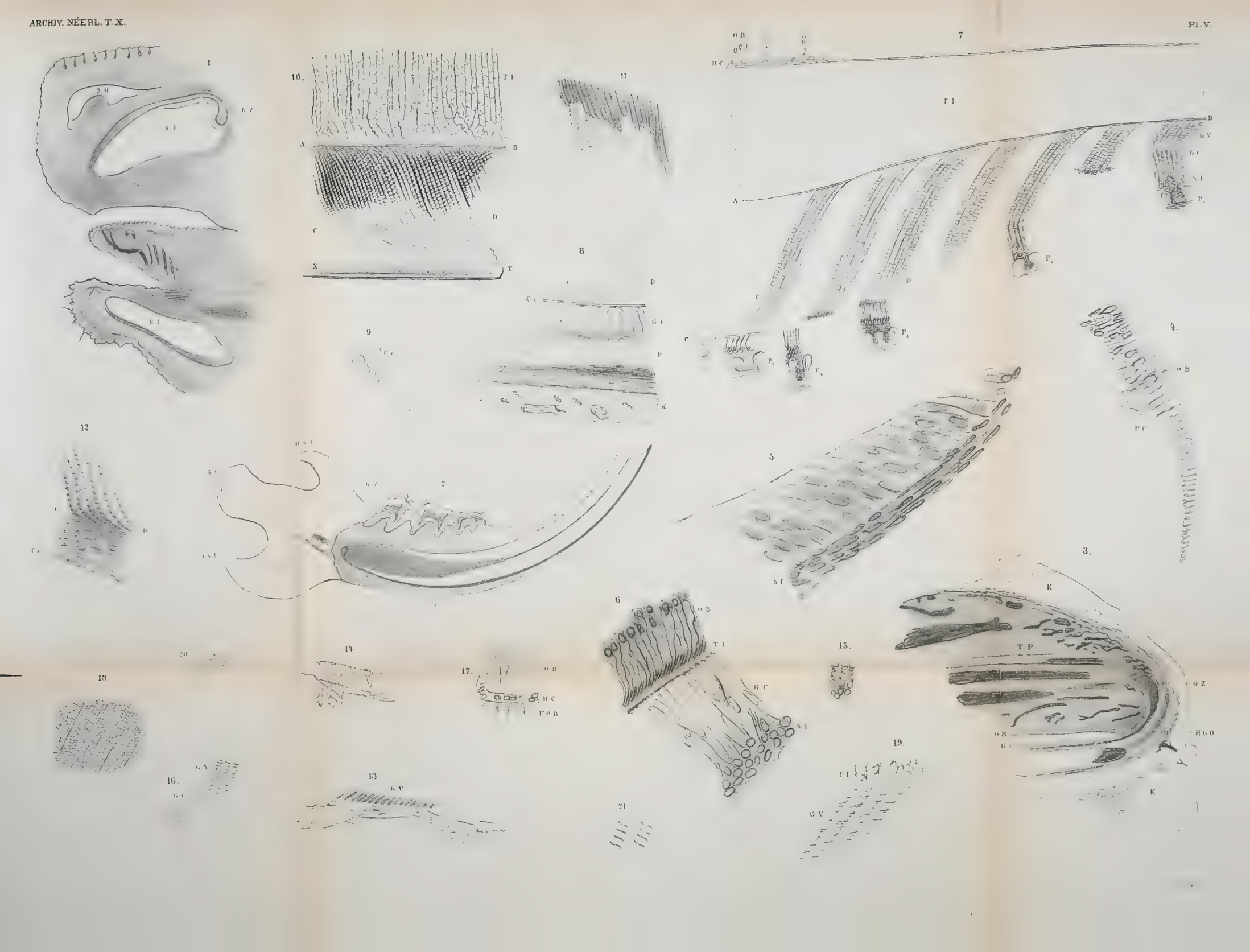


Pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine sous l'influence d'un excès d'acide.



Pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonidine sous l'influence d'un excès d'acide.


D.
G. C.
C.c.
P.


1
2
3.
4.
5
6
7
8
9
10.
11
12
13
14
15.
16.
17.
18
19.
20
21
T I
A
B
C
D
X
Y
G Z
S T
K
P C
T. P
H G O
G C
S I
G V
O B
B C

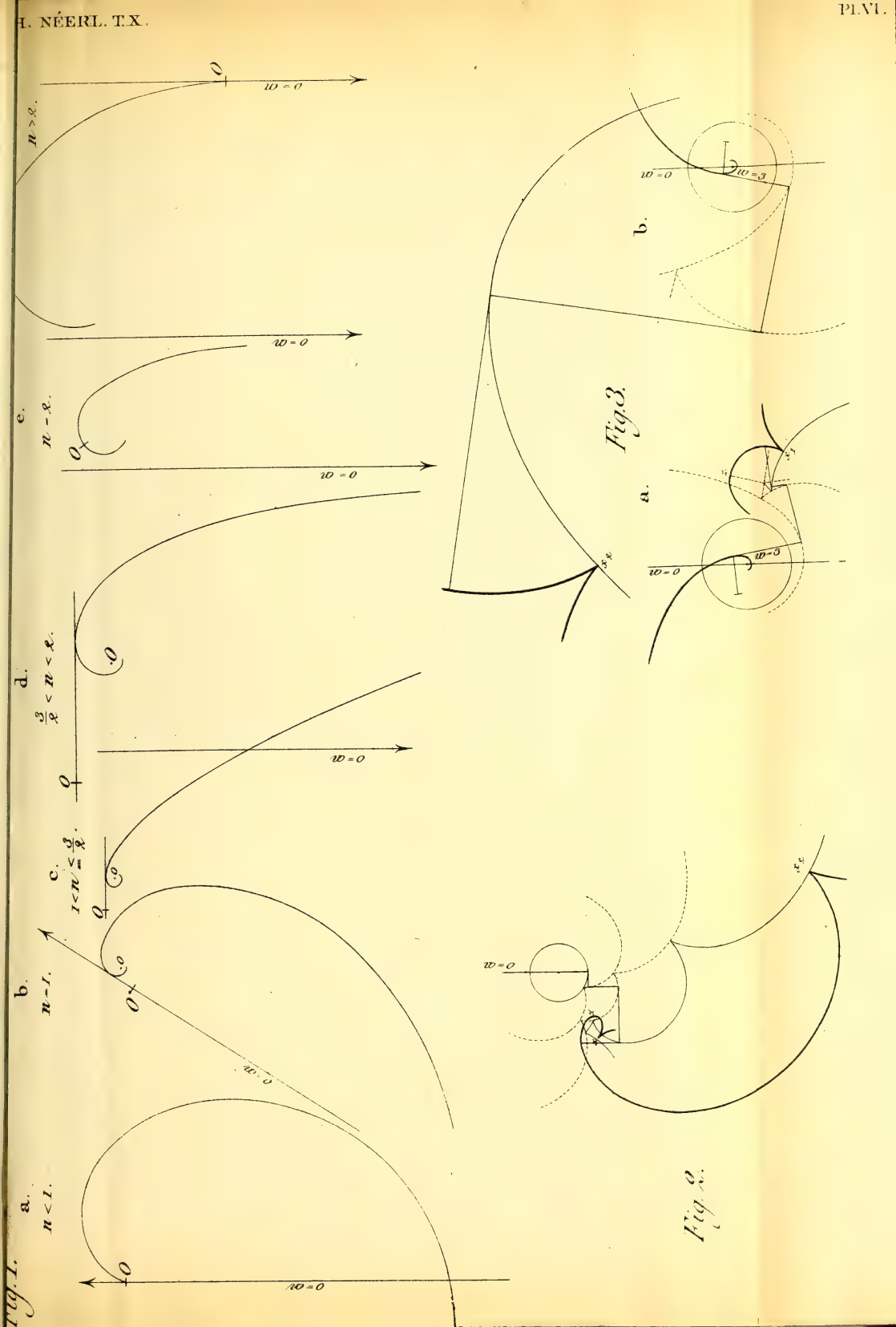
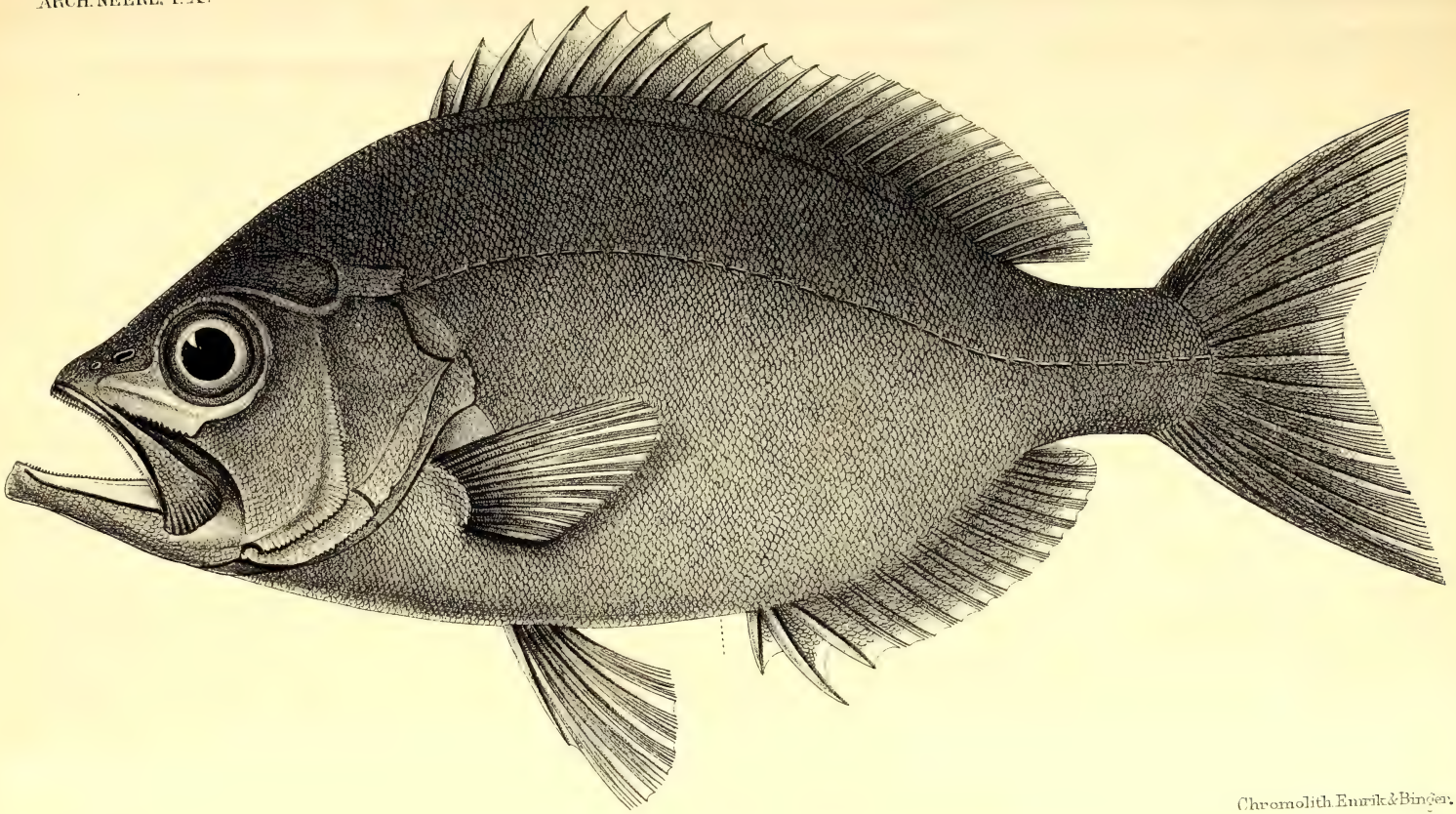


Fig.1.
a.
n<1.
b.
n=1.
c.
1<n<3/2.
d.
3/2<n<2.
e.
n=2.
n>2.
w=0
O
Fig.2.
Fig.3.
a.
b.
w=3
x2



P. Bleeker, dir.

L. Speigler, del.

Chromolith. Enrik & Binger.

Parascorpis typus Blkr.

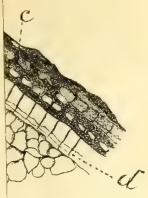
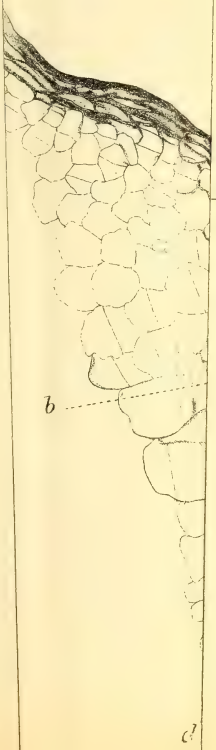
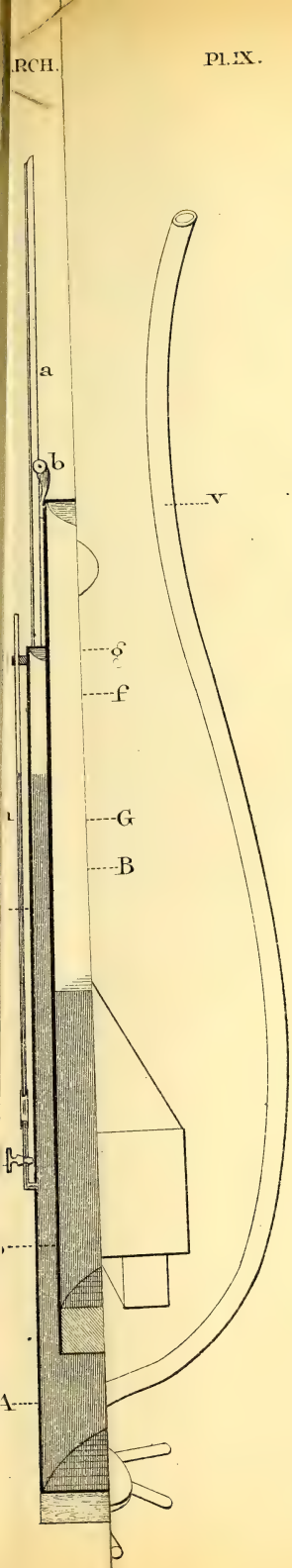


Fig. 11.

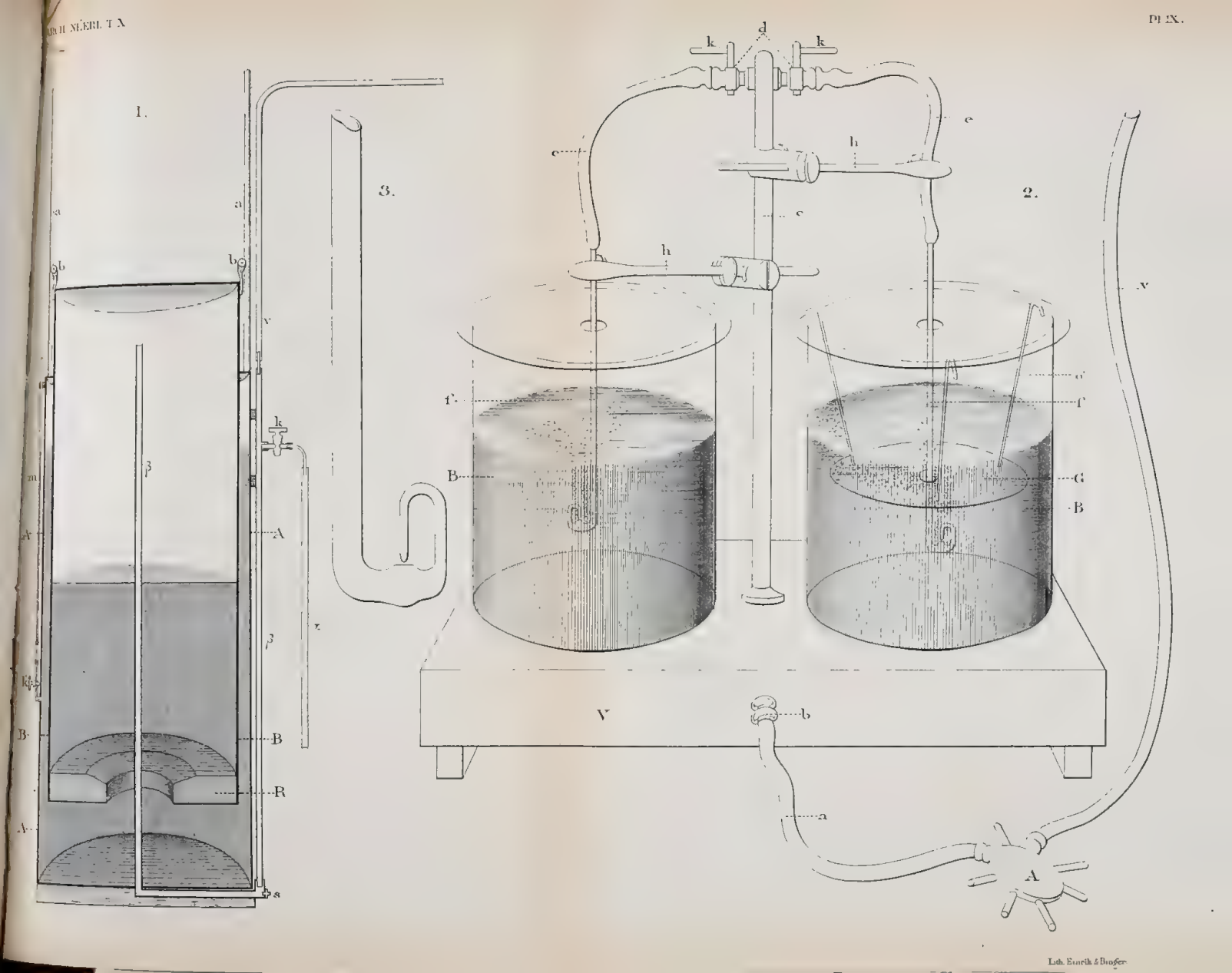


16.

J.C. Costerus, del.

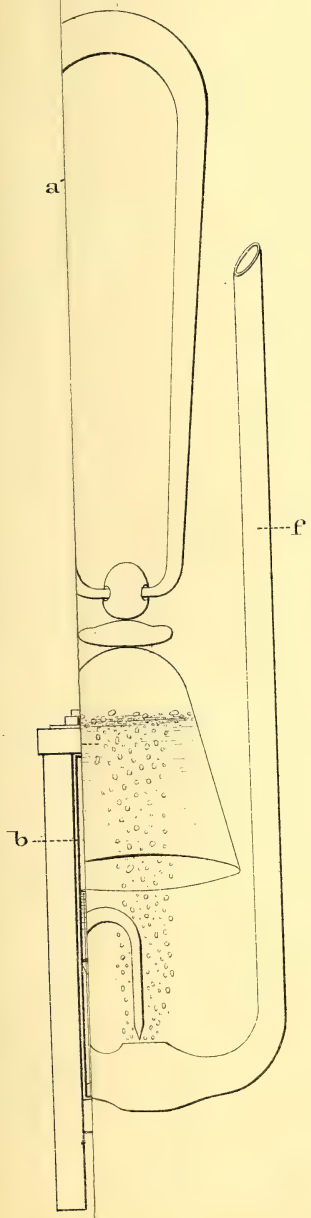


Lith. Ernrik & Binger.

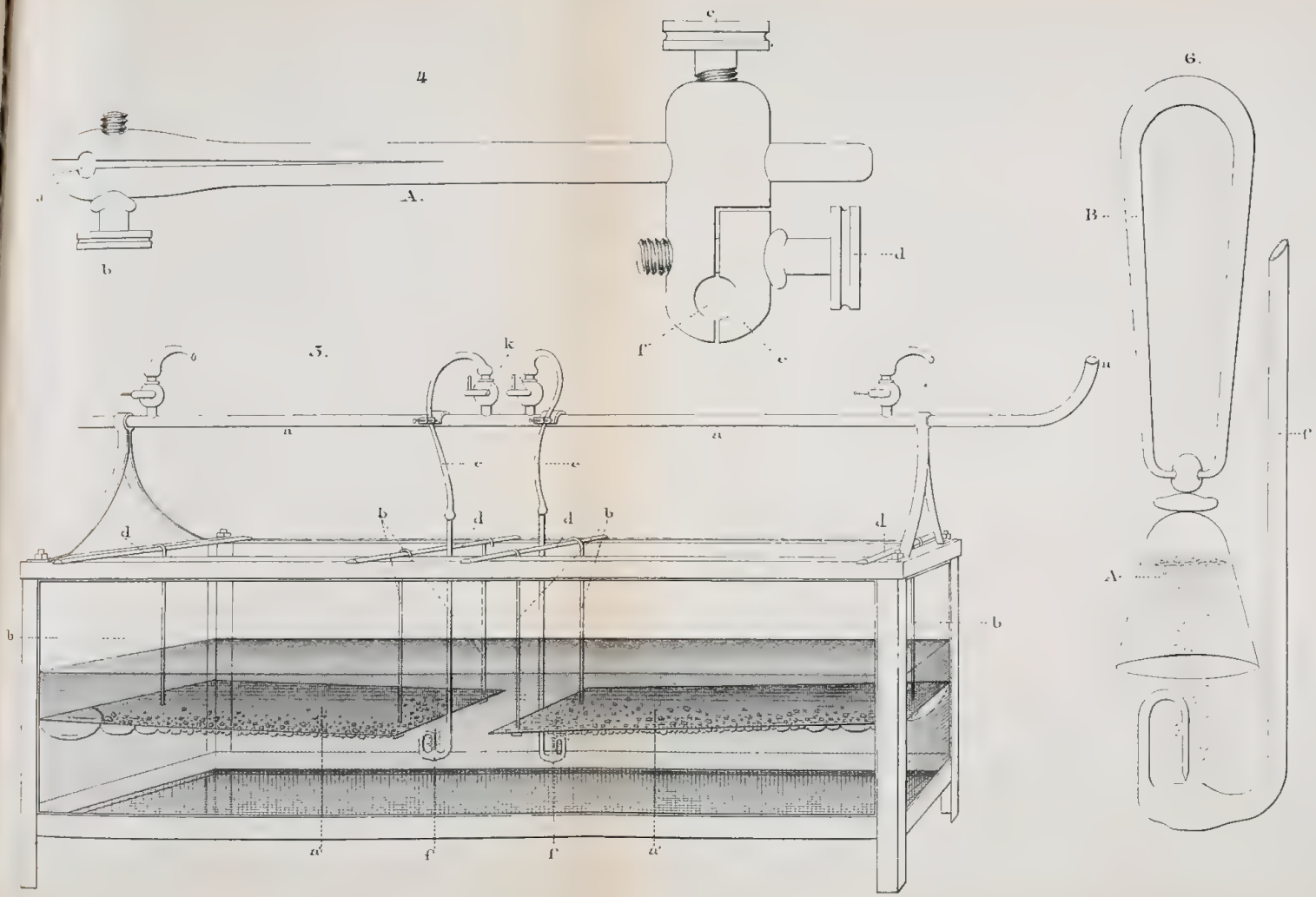


Lith. Emrik & Binger

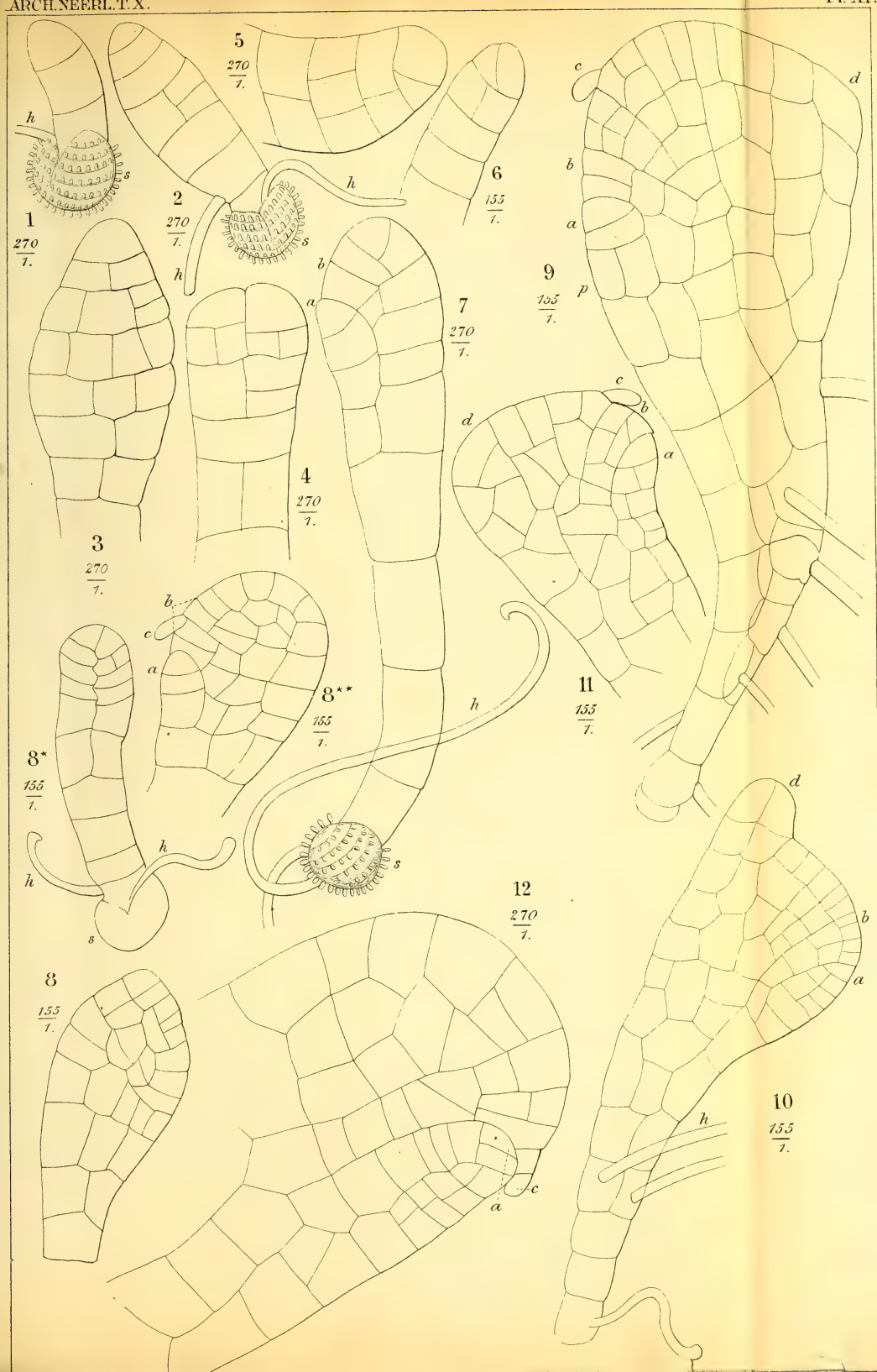
6.

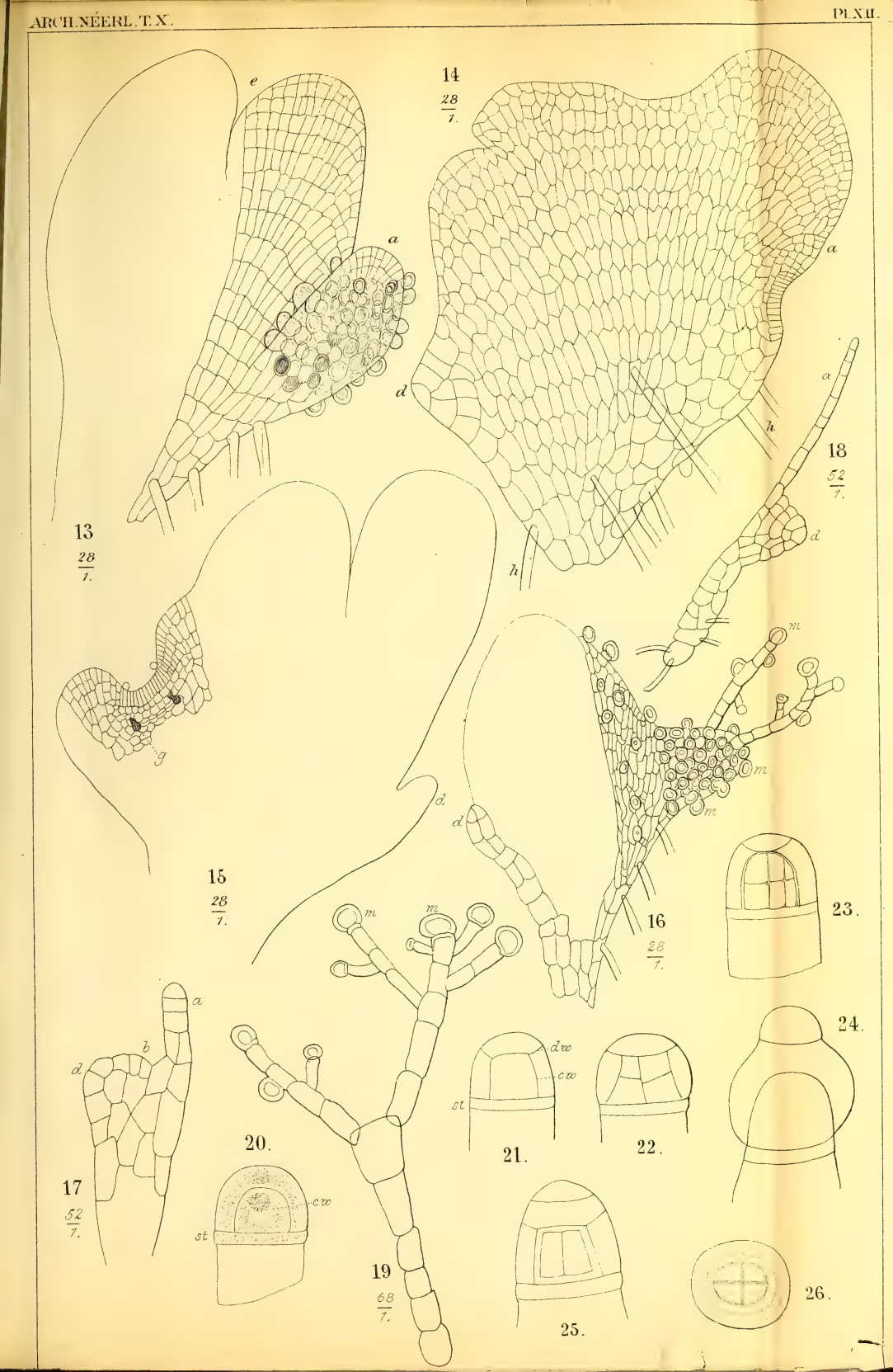


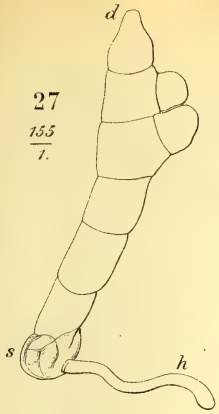
Lith. Emrik & Binger.



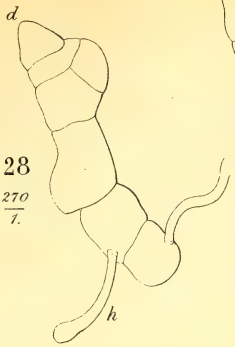
Lith. Inst. Leiden


1
270/1.
2
270/1.
3
270/1.
4
270/1.
5
270/1.
6
155/1.
7
270/1.
8*
155/1.
8**
155/1.
8
155/1.
9
155/1.
10
155/1.
11
155/1.
12
270/1.
a
b
c
d
h
s
p


13
28/1.
14
28/1.
15
28/1.
16
28/1.
17
52/1.
18
52/1.
19
68/1.
20.
21.
22.
23.
24.
25.
26.
a
b
c
d
e
g
h
m
st
cw
dw



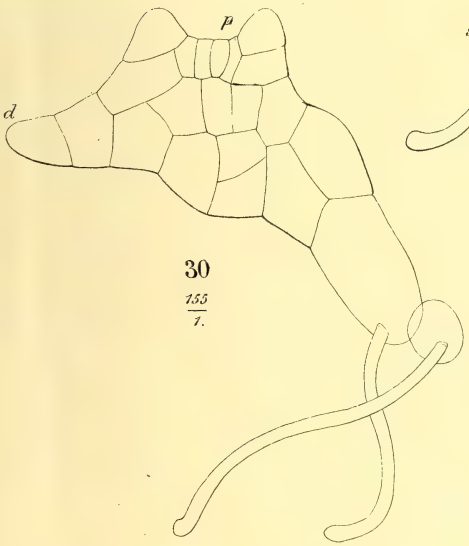
27
155/1.



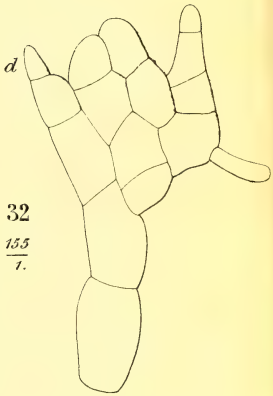
28
270/1.

29
270/1.

31
155/1.



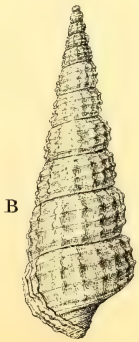
30
155/1.



32
155/1.

I.

II.



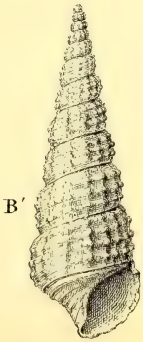


TABLE DES AUTEURS.

A.

Adriaansz. (A.), Sur le dosage de l'acide phosphorique au moyen du nitrate de bismuth. III. 186.
——, Sur le dosage de l'acide phosphorique en présence de l'oxyde de fer et de l'alumine. V. 471.
Ankum (A. H. van), Recherches chimiques sur l'huile essentielle et le principe toxique de la racine du Cicuta virosa. III. 392.
Ankum (H. J. van), Note sur la nidification de vespa germanica Fabr. V. 443.
——, L'aquarium de l'université de Groningue. X. 401.

B.

Badon Ghyben (M. J.), Nouvelle note sur fa formation des équations, dont les racines sont les côtés et les diagonales, qui émanent d'un même sommet d'un polygone régulier. I. 131.
Baehr (G. F. W.), Note sur les résultats d'une étude mathématique des mouvements de l'oeil. V. 233.
——, Sur le mouvement de l'oeil. VI. 127.
——, Sur les racines des équations

$$\int_0^\pi \cos(x \cos \omega)\, d\omega = 0$$

et $\int_0^\pi \cos(x \cos \omega) \sin^2 \omega\, d\omega = 0$. VII. 351.
Baumhauer (E. H. von), Sur le taret et les moyens de préserver le bois de ses dégâts. I. 1.
——, Sur l'analyse organique. I. 179.
——, Sur l'aréomètre normal. I. 338.
——, Sur le fer météorique de Prambanan dans le district de Soerakarta (île de Java). I. 465.
——, Sur le fer météorique du cap de Bonne-Espérance. II. 377.
Baumhauer (E. H. von), Deux nouveaux voluménomètres. III. 385.
——, Sur les moyens de préserver le bois des attaques du taret. IV. 160.
——, Méthode d'analyse du lait. IV. 239.
——, Sur les huiles minérales des possessions Néerlandaises aux Indes Orientales. IV. 299.
——, Sur la densité de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. V. 97.
——, Sur la séparation quantitative du fer d'avec le nickel et le cobalt. VI. 41.
——, Sur l'olivine du fer météorique de Pallas. VI. 162.
——, Sur la météorite de Tjabé, dans l'Inde Néerlandaise. VI. 305.
——, L'hygrométrie dans les observatoires météorologiques. VI. 419.
——, Sur la météorite de Knyahinya dans le comitat d'Unghvär. VII. 146.
——, Sur la météorite de l'Aigle. VII. 154.
——, Sur le diamant. VIII. 97.
——, Sur un météorographe universel destiné aux observatoires solitaires. IX. 230.
——, Remarques au sujet d'un hygromètre à balance. IX. 479.
——, Sur la théorie de l'origine cosmique de l'aurore polaire. X. 91 et 273.
—— et J. van Geuns, Extrait d'un rapport sur la purification de l'air des hôpitaux par la combustion des germes organiques. V. 270.
Bergsma (P. A.), Sur la variation diurne de l'inclinaison magnétique à Batavia. V. 357.
Bierens de Haan (D.), Notes sur la théorie des intégrales définies. II. 349.
——, Sur quelques nouvelles formules de réduction dans la théorie des intégrales définies. V. 447.
——, Note sur la différentiation et l'intégration d'une intégrale multiple par rapport à une constante. VI. 329.
——, La méthode d'Euler pour l'intégration de quelques équations différentielles linéaires, démontrée à l'aide de l'équation intégrante. VII. 273.

BIERENS DE HAAN (D.), Note sur la quadrature par approximation. **VIII**. 113.
——, Sur quelques intégrales définies à facteur eq^{xp}, Cos (qxp) et Sin (qxp). **VIII**. 135.
——, De l'intégrale $\int_a^b l\, T(x)\, dx$. **VIII**. 148.
BLEEKER (P.), Quatrième notice sur la faune ichthyologique de l'île de Halmahéra. **II**. 397.
——, Description et figure d'une espèce inédite de Crossorhinus de l'archipel des Moluques. **II**. 400.
——, Description de quelques espèces nouvelles de Gobius de Madagascar. **II**. 403.
——, Description de deux espèces inédites de Choerops. **III**. 273.
——, Description d'une espèce de Rhombotides de l'île de la Réunion. **III**. 277.
——, Description et figure d'une nouvelle espèce de Trachypterus de l'île d'Amboine. **III**. 279.
——, Description de deux espèces inédites de Labroides d'Amboine. **VI**. 326.
——, Sur le genre moronopsis Gill. (paradules Blkr) et ses espèces indo-archipélagiques. **VII**. 373.
——, Sur le genre Parapristipoma et sur l'identité spécifique des Perca trillineata Thunb., Pristipoma Japonicum Cv. et Diagramma Japonicum Blkr. **VIII**. 19.
——, Description et figure de Lethrinus Güntheri Blkr. **VIII**. 153.
——, Révision des espèces Indo-Archipélagiques du genre Caesio et de quelques genres voisins. **VIII**. 155.
——, Description de deux espèces nouvelles de Sciénoïdes de Surinam. **VIII**. 456.
——, Description d'une espèce inédite de Gadus (Boreogadus) des mers d'Islande. **VIII**. 462.
——, Esquise d'un système naturel des gobioïdes. **IX**. 289.
——, Sur les espèces insulindiennes de la famille des Nandoïdes. **IX**. 455.
——, Sur les espèces insulindiennes de la famille des Opisthognathoïdes. **IX**. 466.
——, Notice sur les electriformes et description de trois espèces nouvelles. **X**. 101.
——, Gobiodeorum species insulindicae novae. **X**. 113.
——, Description du genre parascorpis et de son espèce type. **X**. 380.
BOSQUET (J.), Notice sur deux espèces tertiaires nouvelles du genre Mathilda (de O. Semper). **IV**. 89.
BOSSCHA Jr. (J.), Sur la dilatation absolue du mercure d'après les expériences de M. Regnault. **IV**. 167.
BOSSCHA Jr. (J.), Sur la dilatation apparente du mercure et la marche du thermomètre à mercure comparée à celle du thermomètre à air, d'après les expériences de M. Regnault. **IV**. 19.
——, Note concernant les observations de M. Regnault sur la lettre adressée à l'Académie des sciences de l'Institut de France. **IV**. 461.
——, Les déterminations des températures dans les expériences de M. Regnault sur les forces élastiques de la vapeur d'eau. **VII**. 117.
BREWSTER Jz. (A.), Recherches électrolytiques. **I**. 296.
BURCK (W.), Sur le développement du prothalle des Aneimia, comparé à celui des autres Fougères. **X**. 417.
BUIJS BALLOT (C. H. D.), Formation et discussion des équations pour le côté et les diagonales du polygone régulier. **I**. 97.
——, Sur la signification du congrès météorologique de Vienne pour l'avenir de la météorologie. **IX**. 171.

C.

COHEN STUART (L.), Note sur les formules connues de l'équilibre intérieur d'un cylindre creux et d'une sphère creuse. **IV**. 85.
——, Note sur la pression exercée sur les points d'appui. **IV**. 87.
COSTERUS (J. C.), Sur la nature des lenticelles et leur distribution dans le règne végétal. **X**. 385.

D.

DIBBITS (H. C.), Sur la dissociation des sels ammoniacaux en dissolution. **VI**. 95.
——, Sur la décomposition du chlorure de calcium par l'eau. **VIII**. 295.
——, Sur la solubilité et la dissociation des bicarbonates de soude, de potasse et d'ammoniaque. **IX**. 348.
DIBBITS (J. E.), La loi de Berthollet contrôlée par la rotation du plan de polarisation des sels de cinchonine. **VIII**. 323.
DONDERS (F. C.), La vision binoculaire et la perception de la troisième dimension. **I**. 377.
——, Examen du cardiographe. **II**. 230.
——, Deux instruments pour la mesure du temps nécessaire pour les actes psychiques. **II**. 247.
——, Sur le mouvement ascendant des matières plastiques dans les pétioles des feuilles. **II**. 372.
——, La vitesse des actes psychiques. **III**. 296.
——, Les mouvements de l'oeil éclairés à l'aide du phénophthalmotrope. **V**. 55.

DONDERS (F. C.), Le chimisme de la respiration, considéré comme phénomène de dissociation. **VII**. 193.
——, La projection des phénomènes visuels suivant les lignes de direction. **VII**. 254.
——, De l'action du courant constant sur le nerf vague. **VII**. 328.

E.

EECEN (A.), Note sur la torsion d'un cylindre elliptique. **X**. 324.
EEDEN (F. W. VAN), Notice sur le bolet parasite. **I**. 80.
——, L'asclepias cornuti Dne naturalisée dans les dunes maritimes de la Hollande. **I**. 469.
ENGELMANN (TH. W.), Sur le mouvement péristaltique de l'uretère. **IV**. 399.
——, Sur le développement périodique de gaz dans le protoplasma des arcelles vivantes. **IV**. 424.
——, Sur l'irritation électrique des amibes et des arcelles. **IV**. 431.
——, Sur l'influence que la nature de la membrane exerce sur l'osmose électrique. **IX**. 332.

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.), Recherches sur l'origine et la constitution chimique des résines de terpènes. **VI**. 426.
——, Sur l'acide heptylique normal. **VII**. 466.
FRANCHIMONT (A. P. N.) et ZINCKE (TH.), Sur l'alcool hexylique primaire (normal) contenu dans l'essence d'Heracleum giganteum. **VII**. 239.
——, Sur l'acide nonylique (probablement) normal. **VII**. 359.

G.

GEER (P. VAN), Sur le mouvement rectiligne d'un point matériel. **VI**. 449.
GEISSLER (H.) et VOGELSANG (H.), Sur la nature des liquides renfermés dans certains minéraux. **IV**. 266.
GERLAND (E.), L'action de la lumière sur la chlorophylle. **VII**. 1.
—— et RAUWENHOFF (N. W. P.), Recherches sur la chlorophyle et quelques-uns de ses dérivés. **VI**. 97.
GEUNS (J. VAN) et BAUMHAUER (E. H. VON), Extrait d'un rapport sur la purification de l'air des hôpitaux par la combustion des germes organiques. **V**. 270.
GORKOM (K. W. VAN), Note sur la culture du quinquina à Java. **X**. 333.
GRINWIS (C. H. C.), Sur la théorie des résonnateurs. **VIII**. 417.
——, Sur la théorie mécanique du son. **X**. 135.
——, Sur la propagation libre du son. **X**. 151.
GRONEMAN (H. J. H.), Sur la théorie de l'origine cosmique de l'aurore polaire. **X**. 268.
GROSHANS (J. A.), Etudes et considérations sur la nature des éléments (corps indécomposés) de la chimie. **II**. 157.
——, Sur la chaleur de vaporisation et les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides. **V**. 1.
——, Sur les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides. **V**. 193.
——, Sur la nature des éléments (corps non-décomposés) de la chimie. **VI**. 1. **VIII**. 41. **IX**. 193.
GUNNING (J. W.), Matériaux pour servir à l'histoire des combinaisons du thallium. **III**. 86.
——, Sur l'emploi du théorème d'Avogadro dans la chimie. **IV**. 73.
——, L'empirisme et la science. **VI**. 473.

H.

HARTING (P.), Observations sur l'étendue relative des ailes et le poids des muscles pectoraux chez les animaux vertébrés volants. **IV**. 33.
——, Sur une asymétrie du squelette humain se transmettant héréditairement. **IV**. 44.
——, Sur la production artificielle de quelques-unes des principales formations calcaires organiques. **VII**. 186.
——, Le physomètre, nouvel instrument pour la détermination de volumes variables d'air ou d'autres corps, surtout de la vessie natatoire des poissons. **VII**. 289.
——, Le système Eemien. **X**. 443.
HARTOGH HEYS VAN ZOUTEVEEN (H.), Note sur l'étendue superficielle occupée en Néerlande par les dépôts des différentes formations géologiques. **IV**. 375.
——, La forêt pétrifiée du Caire, les collines de tessons de poterie de la Basse-Egypte et la première cataracte du Nil. **V**. 238.
——, Sur la synthèse du sulfocyanate d'ammonium (rhodan-ammonium). **V**. 240.
——, Nouveaux résultats de mesures par le planimètre polaire d'Amsler. **V**. 440.
HASSELT (A. W. M. VAN), Etudes sur le pholeus opilionoïdes Schrank. **V**. 340.
——, Sur les poisons à flèche africains. **VII**. 161.
——, Sur l'éresus annulatus Hahn. **VII**. 443.
——, Observation de la copulation chez l'une des plus petites espèces d'araignées (Micryphantes s. Erigone rurestris C. Koch). **VII**. 460.
——, Sur la différence sexuelle de la taille chez les articulés et en particulier chez les arachnides du genre nephila. **VIII**. 464.

HASSELT (A. W. M. VAN), Seconde communication sur les poisons à flèche Africains. IX. 164.
HERKLOTS (J. A.), Deux nouveaux genres de crustacés vivant en parasites sur des poissons, — epicthys et ichthyoxenos. V. 120.
——, Sur quelques monstruosités observées chez des Crustacés. V. 410.
—— et MARSHALL (W.), Notice sur deux espèces nouvelles d'éponges de la famille des Lophospongiae. III. 435.
HEYNSIUS (A.), Sur les matières albumineuses du sang. IV. 97.
——, Sur un appareil enregistreur universel. IV. 155.
——, La preuve directe que les globules du sang fournissent de la fibrine. V. 428.
——, Sur les combinaisons albumineuses du sérum du sang et du blanc de l'oeuf de poule. X. 1.
——, Sur la détermination quantitative de l'albumine dans les liquides animaux. X. 47.
HOEK (M.), Sur les prismes achromatiques construits avec une seule substance. III. 159.
——, Détermination de la vitesse avec laquelle est entraînée une onde lumineuse, traversant un milieu en mouvement. III. 180.
——, Détermination de la vitesse, avec laquelle est entraîné un rayon lumineux, traversant un milieu en mouvement. IV. 443.
——, Sur les comètes 1860 III, 1863 I et 1863 VI. IX. 385.
——, Sur les comètes de 1677 et 1683; 1860 III, 1863 I et 1863 VI. IX. 396.
HOEVEN (J. VAN DER), Embryogénie des planaires d'eau douce par R. Knappert. I. 271.
——, Considérations sur le genre Ménobranche et sur ses affinités naturelles. I. 305.
——, Note additionnelle. I. 321.
——, Note sur le carpe et le tarse du Cryptobranchus Japonicus. I. 321.
——, Les globules du sang du menobranchus. II. 288.
——, Sur les espèces du groupe Nycticebus (partic. du genre Stenops Illiger). III. 95.
——, Notice sur le Dromas Ardeola Paik. III. 281.
'T HOFF (J. H. VAN), Sur les formules de structure dans l'espace. IX. 445.
——, Matériaux pour la connaissance des acides cyanacétique et malonique. X. 274.
HOFFMANN (C. K.), Sur l'anatomie des astérides. IX. 131.
HOFFMANN (C. K.) et WEYENBERGH Jr. (H.), Sur la place du chyromys dans la méthode naturelle. V. 214.
HOLLMAN (P. J.), Sur l'équivalent calorifique de l'ozone. III. 260.
HOORWEG (M. J. L.), Sur la théorie de Doppler. IX. 1.

J.

JONG (J. DE), De l'équation intégrante. VII. 140.
——, Sur l'intégration de l'équation différentielle linéaire du second ordre. IX. 411.

K.

KAISER (F.), Sur la détermination absolue de l'erreur personnelle dans les observations astronomiques. I. 193.
——, Quelques observations sur les erreurs périodiques des vis micrométriques, faites à l'occasion des derniers travaux de l'Observatoire de Leyde. IV. 1.
KAISER (P. J.), Etude de la marche de la pendule astronomique Hohwu No. 20 et du chronomètre Knoblich No. 1700. III. 461.
KERCKHOFF (P. J. VAN), Sur la classification des radicaux organiques et leurs rapports mutuels. I. 63.
——, De l'atomicité et de l'affinité. I. 76.
——, Quelques remarques au sujet de l'allotropie et de l'isomérie II. 280.
——, Sur la constitution de quelques carbures d'hydrogène. V. 273.
——, Quelques essais concernant le titrage des alcoloïdes du quinquina. V. 284.
——, Sur la composition de quelques espèces de verres employés à des usages optiques. VI. 177.
——, Sur la combustion lente. VII. 230.
——, Sur la constance ou la variabilité de la valeur de combinaison des éléments. IX. 178.
KOSTER (W.). Sur la signification morphologique de l'os occipital et des deux vertèbres cervicales supérieures. I. 273.
——. Remarque sur la signification du jaune de l'oeuf des oiseaux, comparé avec l'ovule des mammifères. I. 472.
——, Sur quelques points de la mécanique du corps humain. II. 88.
I. La pression de l'air sur l'articulation coxo-fémorale. II. 88.
II. La rotation de la tête dans l'articulation atloïdo-occipitale. II. 95.
III. La détermination du maximum de force du muscle vivant. II. 97.
IV. Le balancement du tronc sur le bassin, et le muscle psoas minor. II. 112.
——, Recherches sur l'épithélium de l'ovaire des mammifères après la naissance, et sur les relations de l'ovaire avec le péritoine. IV. 363.
KRECKE (F. W.), Les phénomènes de dissociation des dissolutions aqueuses du sesquichlorure de fer. VI. 193.
——, Sur les relations entre les pouvoirs rotatoires des corps organiques. VI. 359.

KRECKE (F. W.), Sur l'influence que la température exerce sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et des tartrates. **VII**. 97.
——, La mannite et la nitromannite considérés dans leur action sur la lumière polarisée. **VII**. 202.

L.

LAIDLAW PURVES, Endothélium et émigration. **IX**. 374.
LITH (J. G. VAN DER), La descente des testicules. **III**. 33.
LOBATTO (R.), Remarques sur une formule de M. E. Reboul pour évaluer le prix d'une assurance de survie. **I**. 46.
——, Note sur la formation des équations, qui font connaître le côté et les diagonales des polygones réguliers. **I**. 115.

M.

MAC GILLAVRY (TH. H.), Les dents incisives du mus decumanus, essai d'une histoire évolutive de l'émail dentaire. **X**. 338.
MARSHALL (W.), Note sur l'histoire naturelle des Chitons. **IV**. 328.
——, Notes pour servir à la connaissance du presbytes albigena Gray. **V**. 364.
——, Quelques observations sur la splanchnologie du rhinochaetes jubatus, Ver. et Desm. **V**. 402.
——, Sur les plumes caudales allongées des oiseaux de paradis. **VI**. 296.
—— et HERKLOTS (J. A.), Notice sur deux espèces nouvelles d'éponges de la famille des lophospongiae. **III**. 435.
MICHAËLIS (G. J.), Mouvement d'un solide dans un liquide. **VIII**. 183.
MIQUEL (F. A. W.), Sur les affinités de la flore du Japon avec celles de l'Asie et de l'Amérique du nord. **II**. 136.
——, Sur le caractère et l'origine de la flore du Japon. **II**. 289.
——, Sur les érables du Japon. **II**. 467.
——, Nouveaux matériaux pour servir à la connaissance des Cycadées. **III**. 193. 403, **V**. 74.
——, Contributions à la flore du Japon. **IV**. 219. **V**. 89.
——, Enumeratio piperacearum in Brasilia a doct. Regnell detectarum, quae nunc in museo botanico holmiensi asservantur. **VI**. 168.
MULDER (E.), Sur quelques corps dérivés de l'acide urique ou ayant des relations avec lui. **X**. 289.
MULDER (G. J.), Matériaux pour servir à l'histoire de l'eau en combinaison chimique, Extrait communiqué par M. E. Mulder. **I**. 82.
——, La chimie des huiles siccatives et ses applications. **I**. 141.

N.

NOLET (E. J. M.), Recherches sur les murmures vasculaires. **VI**. 49.
NIJLAND (A,), Sur la durée et la marche des courants galvaniques d'induction. **V**. 292.

O.

ONNEN (H.), Discussion d'un système de spirales d'après leurs équations essentielles. **X**. 361.
OUDEMANS Jr. (A. C.), Sur la densité de l'acide acétique hydraté et des mélanges d'acide acétique hydraté et d'eau. **I**. 447.
——, Examen chimique de quelques matières grasses des Indes Orientales. **II**. 251.
——, Sur une méthode perfectionnée de dosage direct du fer à l'état de sel ferrique au moyen de l'hyposulfite de soude. **IV**. 55.
——, Sur la synthèse de l'acide téréphtalique. **IV**. 64.
——, Densités de quelques dissolutions salines. **IV**. 69.
——, Note sur un bois pétrifié. **IV**. 94.
——, Sur un alliage de zinc et de fer. **IV**. 95.
——, Analyse d'un smalt. **IV**. 96.
——, Sur le dosage volumétrique du fer par l'hyposulfite de soude. **V**. 248.
——, Sur l'influence que les agents de dissolution optiquement inactifs exercent sur le pouvoir rotatoire spécifique des matières actives. **VIII**. 63.
——, Recherches sur l'acide podocarpique. **VIII**. 193.
——, Sur les combinaisons de la quinine avec le benzol, le toluol et autres hydrocarbures. **IX**. 285.
——, Sur le pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes du quinquina à l'état libre et à l'état combiné. **X**. 193.
OUDEMANS (C. A. J. A.), Sur l'origine des stomates de quelques espèces d'aneimia. **I**. 374.
——, Matériaux pour la flore mycologique de la Néerlande. **II**. 1. **VIII**. 343.
——, Liste de champignons, qui jusqu'a ce jour n'avaient pas été observés en Néerlande. **II**. 18.
——, Liste générale des hyménomycètes et des discomycètes, trouvés jusqu'a ce jour en Néerlande. **II**. 50.

OUDEMANS (C. A. J. A.), Alsodeiarum quae in herbario regio Lugduno-Batavo asservantur illustrationes et descriptiones. **II**. 193.
——, Tentative pour rétablir au rang d'espèce le Cycas inermis Lour. **II**. 385.
——, Encore un mot sur le Cycas inermis Lour. **III**. 255.
——, Observations sur la structure microscopique des écorces de quinquina. **VI**. 401.
——, Sur une espèce spéciale de tubes existant dans le tronc du sureau (sambucus nigra L.) et pris jusqu'ici pour un champignon (rhizomorpha parallela Roberge). **VII**. 209.
——, Sur un fruit qui intérieurement était à moitié citron et à moitié orange. **VIII**. 433.
OUDEMANS (J. A. C.), Rapport général sur les observations de l'éclipse totale du 12 Décembre 1871, dressé d'après les rapports partiels des différents observateurs, à l'île de Java, par l'ingenieur en chef du service géographique des Indes-Orientales. **VII**. 183.

P.

PEKELHARING (C. A.), Sur le dosage de l'urée dans le sang et les tissus. **X**. 56.
PLACE (T.), Sur la vitesse avec laquelle l'irritation se propage dans les nerfs moteurs de l'homme. **VI**. 80.

R.

RAUWENHOFF (N. W. P.), Observations sur l'accroissement de la tige des végétaux pendant le jour et pendant la nuit. **II**. 171.
——, Contributions phyto-physiologiques. **III**. 318.
——, Observations sur les caractères et la formation du liége dans les dicotylédones. **V**. 138.
—— et GERLAND (E.), Recherches sur la chlorophylle et quelques-uns de ses dérivés. **VI**. 97.
RENESSE (J. J. VAN), Sur les acides octylique et caprylique. **IX**. 381.
RIEMSDIJK (A. D. VAN), Mémoire sur la composition chimique des monnaies Néerlandaises et sur la volatilisation de l'argent **III**. 347.
RINK (H. J.), Sur la vitesse du son d'après les recherches de M. Regnault. **VIII**. 25.
RITSEMA CZ. (C.), Sur l'origine et le développement du periphyllus testudo v. d H. **V**. 265.
ROORDA SMIT (J. A.), La réaction du chlorure de soufre sur l'aniline. **X**. 181.
——, Réaction du sulfite d'ammoniaque sur la nitrobenzine. **X**. 328.
ROORDA SMIT (J. A.), Préparation del'acétate d'ammoniaque et de l'acétamide. **X**. 383.
——, Sur les relations entre les propriétés physiques et la constitution chimique. **X**. 455.
ROSSUM (A. J. VAN). Sur le liquide des larves de cimbex. **VII**. 381.
RUTGERS (A.), Sur les différentielles à indices quelconques. **VII**. 27.

S.

SCHOUTE (P. H.), Homographie et son application à la théorie des surfaces du second ordre. **VI**. 348.
SCHROEDER VAN DER KOLK (H. W.), Sur la théorie de la dissociation de M. H. Sainte-Claire Deville. **I**. 418.
——, Note sur la théorie de la dissociation. **II**. 221.
SCHURINGA (P.), Les trajectoires minima $\delta\int_{s_1}^{s_2}\varphi(v)\,ds = 0$. **VIII**. 1.
SEELHEIM (F.), Matériaux pour la connaissance du basalte. **V**. 369.
——, Sur la salure des eaux de la Zélande. **IX**. 433.
SELENKA (E.), Sur la morphologie des muscles de l'épaule chez les oiseaux. **V**. 48.
SNELLEN (M.), Sur un hygromètre à balance. **IX**. 477.
STAMKART (F. J.), Sur l'influence de l'action capillaire et de la pression de l'air dans la construction et l'emploi des aréomètres. — Détermination expérimentale de la quantité de liquide soulevée par l'action capillaire à la surface extérieure des tubes. **I**. 355.
——, Sur une méthode simple pour la comparaison exacte des mesures de longueur. **V**. 15.
——, Sur la détermination de petites différences de longueur, la mesure de faibles épaisseurs dans les petits objets, et l'observation de faibles déplacements dans les grands objets. **V**. 24.
——, Sur une manière de déterminer la densité d'un liquide dans une capacité fermée. **VI**. 217.
STARING (W. C. H.), Sur l'existence du terrain diluvien à Java. **II**. 211.
——, Systèmes agronomiques de la Néerlande. **VII**. 90.
SURINGAR (W. F. R.), La sarcine de l'estomac; recherches sur la nature végétale, la structure anatomique et les lois qui président au développement de cet organisme. **I**. 209.
——, Notice sur l'histoire des faisceaux chlorophylliques de la spirogira lineata. **III**. 116.

SURINGAR (W. F. R.), Une nouvelle espèce d'argostemma, contribution à la flore de l'Inde Néerlandaise. V. 116.
——, Quelques observations de monstruosités végétales. VIII. 436.

T.

TREUB (M.). Notice sur l'aigrette des composées à propos d'une monstruosité de l'hieracium umbellatum L. VIII. 13.

V.

VERSLUYS (J.), Démonstration nouvelle de la propriété associative de la multiplication des quaternions. VII. 177.
VOGELSANG (H.), Philosophie de la géologie et études microscopiques des roches cristallines. II. 421.
——, Sur le labradorite coloré de la côte du Labrador. III. 1.
——, Sur les cristallites. Etudes cristallogénétiques. V. 156. VI. 223. VII. 38. 385.
—— et GEISSLER (H.), Sur la nature des liquides renfermés dans certains minéraux. IV. 266.
VOS (F. E.), Absence partielle, à l'un des côtés du corps, du cordon limite du sympathique. I. 293.
VRIES (H. DE), Matériaux pour la connaissance de l'influence de la température sur les plantes. V. 385.
——, Sur la perméabilité du protoplasma des betteraves rouges. VI. 117.
——, Sur la mort des cellules végétales par l'effet d'une température élevée. VI. 245.

W.

WEYENBERGH Jr. (H.), Notice sur le filaroïdes mustelarum v. Beneden. III. 428.
——, Deux diptères nouveaux de l'archipel des Indes orientales. IV. 359.
——, Quelques observations de parthénogenèse chez les lépidoptères. V. 258.
——, Sur la manière de vivre de l'eurytoma longipennis Walk. V. 420.
—— et HOFFMANN (C. K), Sur la place du chryomis dans la méthode naturelle. A. 214.
WICKEVOORT CROMMELIN (J. P. VAN), Notes Ornithologiques. II. 66.
1°. Sur le circus aequipar. II. 66.
2°. Sur le phalaropus hyperboreus. II. 76.
3°. Sur le procellaria leucorhoa. II. 84.
——, Contributions à l'hybridologie ornithologique. II. 447.
——, Notes ornithologiques sur la faune des Pays-Bas. IV. 231.
——, Remarques sur la faune ornithologique de la Hollande. IV. 379.
——, Notes sur quelques canards observés en Hollande. VII. 130.
——, Notes sur les râles des Pays-Bas. VIII. 297.
——, Nouvelles ornithologiques sur la faune des Pays-Bas. X. 166.
WILLIGEN (V. S. M. VAN DER), Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde du spectre solaire. II. 115.
——, Note sur la réfraction et la dispersion du flint-glass. II. 453.
——, Les constantes de la réflection pour différentes substances. III. 97.
——, Mémoire sur la détermination des indices de réfraction et sur la dispersion des mélanges d'acide sulfurique et d'eau. III. 122.
——, Note sur le spectre solaire. III. 401.
——, Sur la réfraction et la dispersion du flint-glass, de l'essence de cannelle et de l'essence d'anis. III. 439.
——, Sur la réfraction et la dispersion du flint-glass et du crown-glass, ainsi que du quartz et du spath d'Islande. IV. 451.
——, Observations sur la machine électrique de Holtz. V. 242.
——, Sur la fausseté de la proposition que la réfraction des rayons lumineux est modifiée par le mouvement de la source lumineuse et du prisme. IX. 41.
WINKLER (T. C.), Deux nouvelles tortues fossiles. IV. 242.

Z.

ZAAIJER (T.), Recherches sur la forme du bassin des femmes Javanaises. I. 328.
——, Observations anatomiques. VII. 449.
——, Sur l'architecture des os de l'homme. VIII. 264.
——, Sur la scaphocéphalie. IX. 259.
ZINCKE (TH.) et FRANCHIMONT (A. P. N.), Sur l'alcool hexylique primaire (normal) contenu dans l'essence d'heracleum giganteum. VII. 239.
——, Sur l'acide nonylique (probablement) normal. VII. 359.

1470

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01305 3012